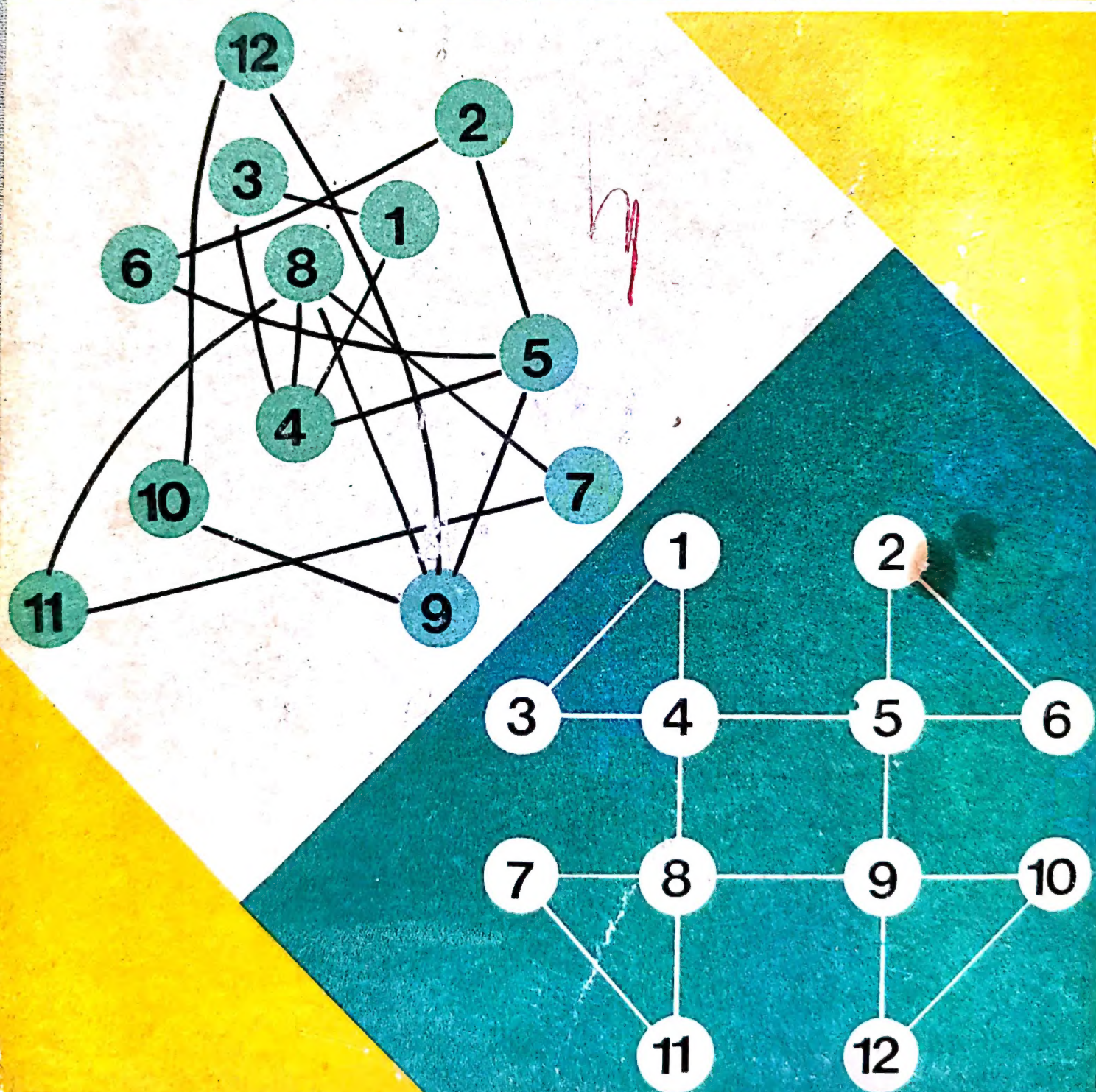


Iftime N. Nesfântu

CHIMIE ORGANICĂ CU CARACTER PROBLEMATIZAT- PROGRAMAT



IFTIME N. NESFĂNTU

Lt. CRACIUN CRISTINEL

CHIMIE ORGANICĂ CU CARACTER PROBLEMATIZAT- PROGRAMAT



EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ – BUCUREȘTI, 1978

CUPRINS

Instrucțiuni de folosire a lucrării . . .	9	SECVENȚA 17 Alchene. Structură. Izomerie geometrică	103
§ I NOȚIUNI INTRODUCTIVE 11		SECVENȚA 18 Alchene. Reacții de adiție	107
SECVENȚA 1 Conceptul de sistem chimic	11	SECVENȚA 19 Alchene. Reacții de oxidare	111
SECVENȚA 2 Principiile funda- mentale ale chimiei	17	SECVENȚA 20 Diene	113
SECVENȚA 3 Structură. Inter- acție. Reacție	29	SECVENȚA 21 Polimerizare. Prin- cipii	117
SECVENȚA 4 Natura legăturii chi- mice	33	SECVENȚA 22 Polimeri. Reprezen- tanți	120
SECVENȚA 5 Alte tipuri de inter- acții	39	SECVENȚA 23 Alchine. Prezentare generală	124
SECVENȚA 6 Proprietăți ale siste- melor chimice	46	SECVENȚA 24 Alchine. Reprezen- tanți	126
SECVENȚA 7 Locul chimiei orga- nice în cadrul știin- ței chimice	53	SECVENȚA 25 Hidrocarburi aro- matice. Structură	129
SECVENȚA 8 Generalități despre compușii organici . .	59	SECVENȚA 26 Hidrocarburi aro- matice. Sinteză . .	132
SECVENȚA 9 Grupări funcționale în chimia organică . .	66	SECVENȚA 27 Hidrocarburi aro- matice. Proprietăți	136
SECVENȚA 10 Nomenclatura com- pușilor organici . . .	71	SECVENȚA 28 Efecte inductive ale substituenților asu- pra sistemelor aro- matice din care fac parte	141
SECVENȚA 11 Separarea și purifi- ficarea substanțelor organice	78	<i>Probleme antistereo-</i> <i>tip 2</i>	145
SECVENȚA 12 Analiză și sinteză . <i>Probleme antistereo-</i> <i>tip 1</i>	83 86	§ III DERIVAȚI AI HIDRO- CARBURILOR CU GRUPĂRI FUNCȚIONALE MONOVALENTE	149
§ II HIDROCARBURI	89	SECVENȚA 29 Derivați halogenați. Structură. Proprie- tăți fizice	149
SECVENȚA 13 Alcani. Generalități	89	SECVENȚA 30 Derivați halogenați. Metode de obținere	151
SECVENȚA 14 Alcani. Proprietăți fizice	93	SECVENȚA 31 Derivați halogenați. Proprietăți chimice	154
SECVENȚA 15 Alcani. Proprietăți chimice	96	SECVENȚA 32 Derivați hidroxicili. Prezentare generală	156
SECVENȚA 16 Alchene. Obținere. Definiție. Proprie- tăți fizice	100	SECVENȚA 33 Derivați hidroxicili. Sinteză	159

SECVENȚA 34	Derivați hidroxicili. Proprietăți chimice	162
SECVENȚA 35	Derivați hidroxicili. Reprezentanți	163
SECVENȚA 36	Eteri	165
SECVENȚA 37	Nitroderivați	168
SECVENȚA 38	Clasificarea reacți- ilor chimice	171
SECVENȚA 39	Echilibrul chimic	174
SECVENȚA 40	Acizi și baze	178
SECVENȚA 41	Amine	181
	<i>Probleme antistereo- tip 3</i>	183

§ IV DERIVAȚI AI HIDRO- CARBURILOR CU GRUPĂRI FUNCȚIONALE BIVALENTE

SECVENȚA 42	Derivați carbonilici. Proprietăți fizice. Structură	185
SECVENȚA 43	Metode de obținere ale aldehydelor și ce- tonelor	187
SECVENȚA 44	Derivați carbonilici. Reacții de adiție	189
SECVENȚA 45	Derivați carbonilici. Reacții de conden- sare	191
SECVENȚA 46	Derivați carbonilici. Reacții specifice ale aldehydelor	195
	<i>Probleme antistereo- tip 4</i>	198

§ V DERIVAȚI AI HIDRO- CARBURILOR CU GRUPĂRI FUNCȚIONALE TRIVALENTE

SECVENȚA 47	Derivați carboxilici. Structură	200
SECVENȚA 48	Aciditate. Grad de ionizare	202
SECVENȚA 49	Derivați carboxilici. Sinteză	207
SECVENȚA 50	Derivați carboxilici. Proprietăți chimice	211
SECVENȚA 51	Acizi carboxilici. Re- prezentanți	214
SECVENȚA 52	Esteri	216
SECVENȚA 53	Proprietăți și utili- zări ale esterilor	220

SECVENȚA 54	Ceruri. Grăsimi	221
SECVENȚA 55	Biochimia grăsimi- lor	223
SECVENȚA 56	Săpunuri. Detergenți	225
SECVENȚA 57	Esteri macromolecu- lari	229
SECVENȚA 58	Amide	230
SECVENȚA 59	Fibre poliamidice	231
SECVENȚA 60	Nitrili	236
	<i>Probleme antistereo- tip 5</i>	241

§ VI DERIVAȚI AI HIDRO- CARBURILOR CU GRUPĂRI FUNCȚIONALE TETRAVALENTE

SECVENȚA 61	Derivați ai acidului carbonic	244
-------------	--	-----

§ VII IZOMERIE OPTICĂ

SECVENȚA 62	Interacții sistem chi- mic — sistem fizic	246
SECVENȚA 63	Interacții sisteme chimice chirale — ra- diații electromagne- tice monocromatice plan polarizate	249
SECVENȚA 64	Caracterizarea sub- stanțelor chirale	254
SECVENȚA 65	Studiul experimen- tal al izomeriei optice	257
SECVENȚA 66	Chiralitate	258
	<i>Probleme antistereo- tip 7</i>	260

§ VIII DERIVAȚI AI HIDROCARBU- RILOR CU GRUPĂRI FUNCȚIONALE DIFERITE ÎN ACELAȘI SISTEM CHIMIC

SECVENȚA 67	Hidroxi-acizi. Me- tode de obținere	262
SECVENȚA 68	Hidroxi-acizi. Pro- prietăți. Reprezen- tanți	264
SECVENȚA 69	Probleme aplicative la „Hidroxi-acizi“	266

SECVENȚA 70	Amino-acizi. Sinteza	268
SECVENȚA 71	Amino-acizi. Proprietăți	271
SECVENȚA 72	Peptide	273
SECVENȚA 73	Proteine. Definiție. Structură. Proprietăți.	276
SECVENȚA 74	Proteine. Determinarea structurii primare	280
SECVENȚA 75	Probleme aplicative la „Amino-acizi. Proteine”.	282
SECVENȚA 76	Monozaharide. Relația proprietăți-structură	283
SECVENȚA 77	Monozaharide. Relația structură-proprietăți	288
SECVENȚA 78	Formule chimice utilizate pentru reprezentarea monozaharidelor	291
SECVENȚA 79	Dizaharide. Structură. Proprietăți	293
SECVENȚA 80	Polizaharide. Structură. Proprietăți	295
SECVENȚA 81	Fibre artificiale	297
SECVENȚA 82	Fotosinteză	300
SECVENȚA 83	Fermentația alcoolică	302

SECVENȚA 84	Metabolismul zaharidelor în organismele superioare	304
	<i>Probleme antistereo-tip 8</i>	306

§ IX VALORIFICAREA RESURSELOR NATURALE 308

SECVENȚA 85	Formarea bitumenelor naturale	308
SECVENȚA 86	Valorificarea superioară a petrolului și a gazelor naturale	310
SECVENȚA 87	Industria calulozei și hirtiei	311
SECVENȚA 88	Probleme aplicative. Valorificarea resurselor naturale	313
	<i>Probleme antistereo-tip 9</i>	314

§ X SECVENȚĂ SPECIALĂ 316

SECVENȚA 89	Starea normală și starea patologică a organismului uman	316
	<i>Probleme antistereo-tip 10</i>	317

SIMBOLURI INCLUSE IN LUCRARE

- P** — probleme ;
- S** — nivel superior ;
- M** — nivel mediu ;
- I** — nivel inferior ;
- R** — soluții ale problemelor ;
- T** — teme, probleme aplicative ;
- N** — nota obținută prin parcurgerea unei secvențe .

VIIA

VIA



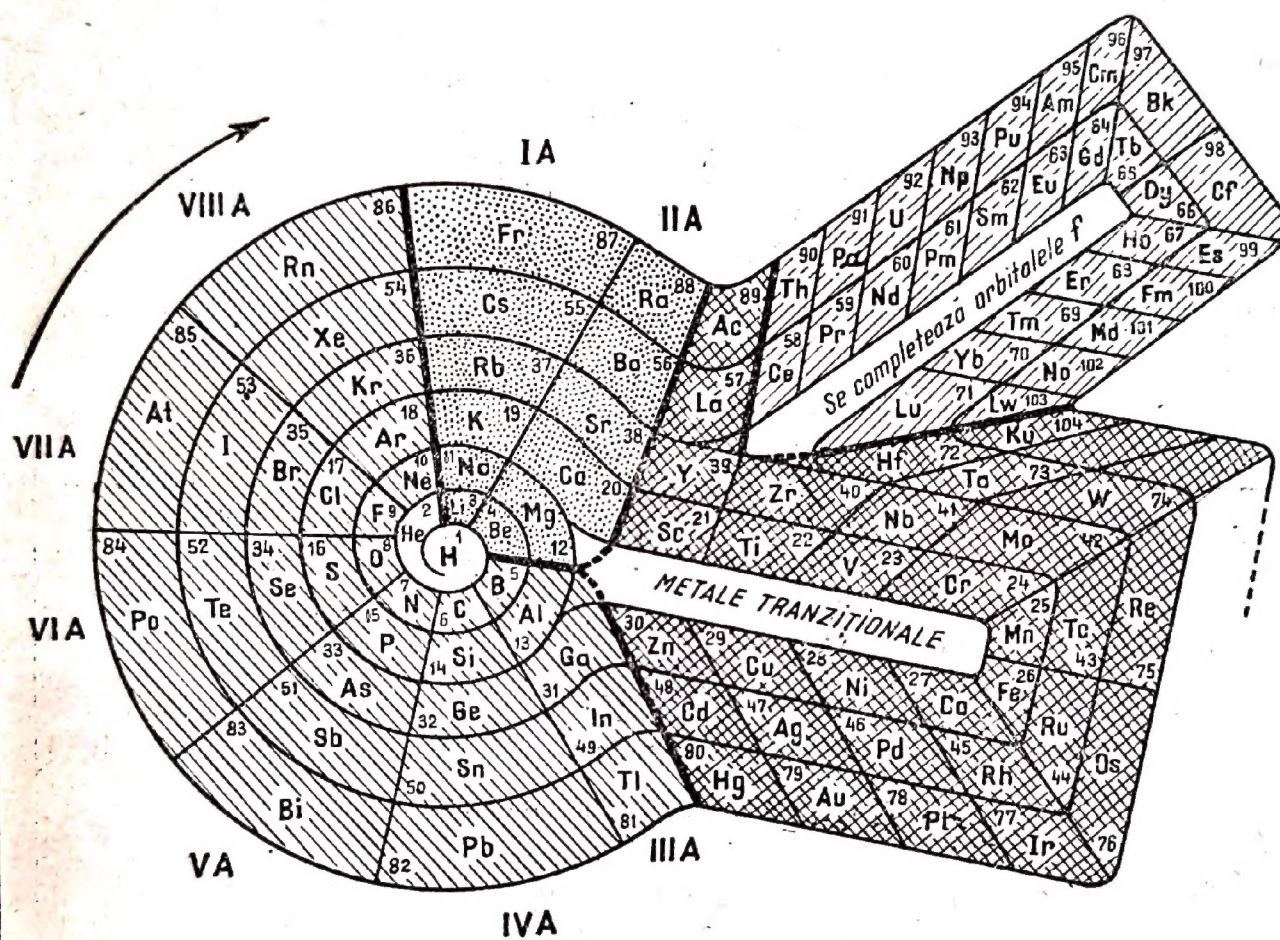


Fig. 1. Sistemul periodic al elementelor (după Seaborg, Gleen, Chemistry 1964).

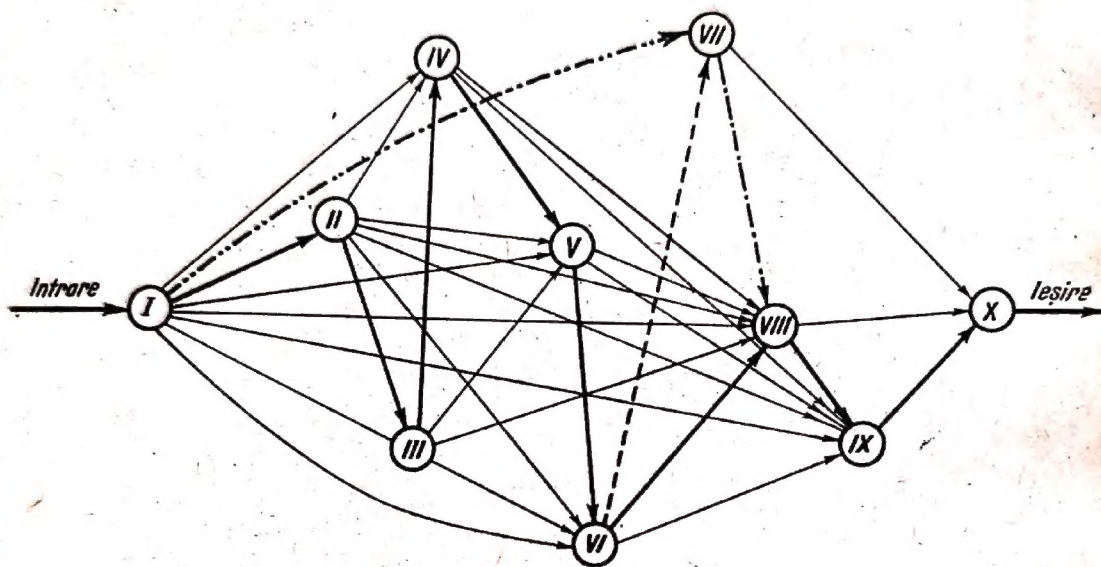


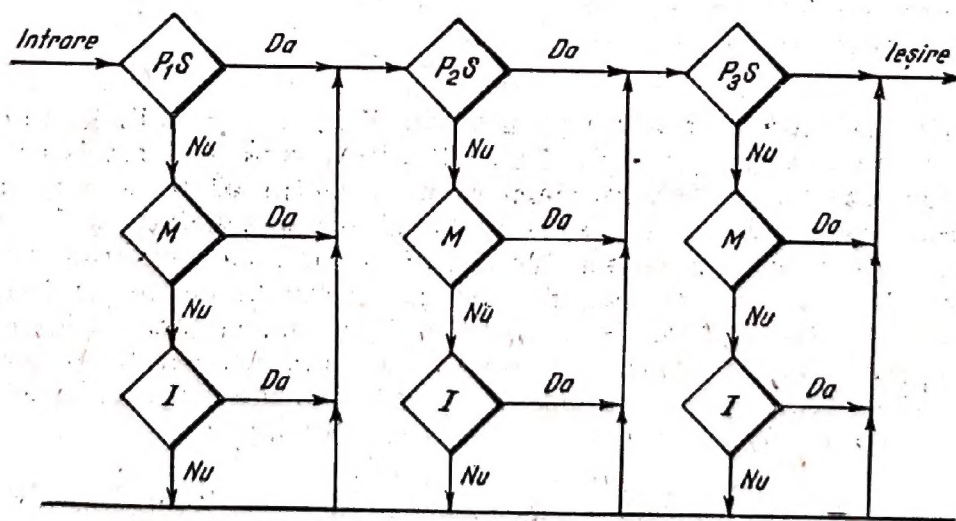
Fig. 2. Graful lucrării pe capitole.

tați
il r
2
lele
fieca
3
măta
vele
4)
probl
aceas
5)
corela
pot fi
oferin
6)
o secv
zolvă
forma

INSTRUCȚIUNI DE FOLOSIRE A LUCRĂRII

Pentru a parcurge materialul cu eficiență maximă este necesar să respectați următoarele condiții:

- 1) Stabiliți în primul rând obiectivul (sau obiectivele) pe care doriți să îl realizați o dată cu parcurgerea acestei lucrări.
- 2) Elaborați un program individual de lucru, în care să indicați atât zilele cât și timpul pe care îl veți afecta studiului. Este indicat să lucrați în fiecare zi cel puțin 50 min.
- 3) Folosiți un set de fișe (de mărimea unei coli obișnuite de hîrtie sau jumătate din aceasta) pe care să le organizați sistematic, în raport cu obiectivele fixate.
- 4) Parcurgeți materialul pas cu pas; nu săriți peste secvențe sau peste probleme; reluați materialul atunci cînd tabelele de autoverificare vă indică aceasta.
- 5) Acordați o libertate deplină imaginației, fanteziei; căutați să stabiliți corelații cu toate cunoștințele dobîndite în alte discipline; toate acestea vă pot fi utile, deoarece vă permit privirea aceleiași probleme sub diverse aspecte oferindu-vă o imagine corectă a acesteia.
- 6) Pentru a înțelege tehnica de lucru, citiți indicațiile date mai jos pentru o secvență ipotetică, prezentată în figura 3. Fie problema P_1S . O puteți rezolva? Dacă ați stabilit răspunsul citiți, înainte de verificarea acestuia, informațiile auxiliare din nivelele M și I . Vă sugerează acestea alte posibili-



Fond de informații, soluții

Fig. 3.

tăți de rezolvare? Comparați-le cu metoda propusă de dvs. Verificați apoi soluția. În acest caz veți reține pentru problema dată numărul de puncte indicat pentru nivelul S în tabelul de autoverificare aflat la sfârșitul secvenței.

Dacă nu ați reușit să rezolvați problema P_1S nu este nici un motiv să vă alarmați, dar nici să renunțați prea repede la încercările de a o rezolva (experiența pe care o aveți nu este suficientă pentru a vă permite rezolvarea rapidă a oricărei probleme; treptat însă, veți dobîndi deprinderile necesare). Fără a verifica soluția dată în manual, citiți în acest caz informațiile din nivelul M. Analizați-le cu multă atenție și reluați încercările de rezolvare a problemei. Dacă reușiți, atunci rețineți numărul de puncte acordat în tabelul de autoverificare nivelului M al problemei respective.

Dacă nici aceste informații nu vă pot ajuta, treceți la nivelul I. Dacă se întâmplă să nu rezolvați problema nici pe baza informațiilor din acesta, numărul de puncte acordat pentru problema respectivă este 0.

7) Confrunțați întotdeauna, după parcurgerea celor trei nivele, răspunsul dat cu soluția indicată în manual. Reveniți apoi la problemă și, dacă este cazul, încercați să determinați cauzele care nu v-au permis rezolvarea problemei numai pe baza informațiilor din nivelul S. Pot fi evitate acestea? În ce mod?

8) Modul de calculare al notei obținute pentru secvența respectivă este indicat în tabelul de autoverificare de mai jos:

Autoverificare — secvența ...

	P_1	P_2	P_3
timp	t_1 min	t_2 min	t_3 min
S	x_{1S}	x_{2S}	x_{3S}
M	x_{1M}	x_{2M}	x_{3M}
I	x_{1I}	x_{2I}	x_{3I}
$N = x_{1M} + x_{2I} + x_{3S} = \dots\dots\dots$			

9) Încercați după terminarea problemelor $P_1S, \dots\dots\dots, P_nS$, să rezolvați problemele aplicative propuse (notate cu T_i). Este indicat să rezolvați, atunci cînd ați încheiat un capitol, problemele antistereotip aflate la sfârșitul capitolului respectiv. Dacă nu reușiți discutați cu colegii, solicitați sprijinul competent al profesorilor din școală. De multe ori acestea constituie probleme nerezolvate încă. Nu uitați deci că oamenii de știință nu au rezolvat decît foarte puține dintre problemele pe care le ridică lumea înconjurătoare. Rezolvarea acestora necesită pasiune, pregătire susținută, creativitate și desigur tineri care să pornească curajoși pe un astfel de drum: drumul cunoașterii, drum de o rară frumusețe dar și cu numeroase dificultăți.

NU UITAȚI! SECVENȚELE SÎNT ASTFEL ELABORATE ÎNCÎT NU ESTE POSIBILĂ PARCURGEREA LOR DECÎT ÎN ORDINEA INDICATĂ ÎN LUCRARE.

§ I. NOȚIUNI INTRODUCTIVE

SECVENȚA 1

CONCEPTUL DE SISTEM CHIMIC

Informații

Observațiile acumulate de-a lungul anilor cu privire la natură și societate, experiențele efectuate de oameni, conduc, cu necesitate, la o serie de concluzii de maximă generalitate. Una dintre acestea este *organizarea sistemică a lumii*.

Atît în natură cît și în societate, legăturile, condiționările reciproce, interacțiunile (într-un cuvînt relațiile) dintre anumite obiecte, procese, părți etc., determină organizarea acestora în *sisteme*.

Prin definiție vom denumi *sistem* un ansamblu de elemente (obiecte, ființe, particule, procese, legi, concepte, simboluri etc.) între care se pot stabili relații specifice, ce conferă întregului ansamblu anumite caracteristici proprii (o anumită individualitate).

Exemple

1. Relațiile care se stabilesc în organismul unui mamifer, între părțile sale componente sînt diferite de relațiile organism-mediul; acestea asigură organismului însușiri specifice.

2. Relațiile existente în cadrul unei întreprinderi (între oameni, între oameni și mașini, relațiile între secții sau între liniile tehnologice etc.) diferite de relațiile întreprindere-societate, asigură individualitatea relativă a întreprinderii; această poate fi considerată ca fiind un sistem.

Se poate observa cu ușurință că însușirile unui sistem nu se reduc la suma însușirilor elementelor componente ale sistemului. Dacă se consideră un ceas ca fiind un sistem format dintr-un ansamblu de piese, această mulțime de piese nu va avea proprietatea de a măsura timpul, decît atunci cînd ele vor fi legate într-un mod strict determinat. Alcătuirea unui sistem — ceasul — din elementele componente — piesele — duce la apariția unor însușiri noi, de exemplu măsurarea timpului. La fel, dintr-un ansamblu de litere fără semnificație: m, t, a, o se poate alcătui un cuvînt atom, al cărui înțeles este bine cunoscut.

În multe cazuri, elementele unui sistem pot fi la rîndul lor sisteme într-un nivel de organizare ierarhic inferior.

Exemplu.

Studiind relațiile dintre mediul geografic și un grup de oameni, acest grup va fi considerat un sistem, elementele componente fiind în acest caz indivizii care alcătuiesc grupul. Un om poate fi considerat la rîndul său ca un sistem format din mai multe elemente între care se stabilesc interdependențe (relații) specifice. Într-un studiu anatomic poate să intereseze numai unul dintre aceste elemente considerat în acest caz sistem: sistemul digestiv, sistemul osos, sistemul respirator etc.

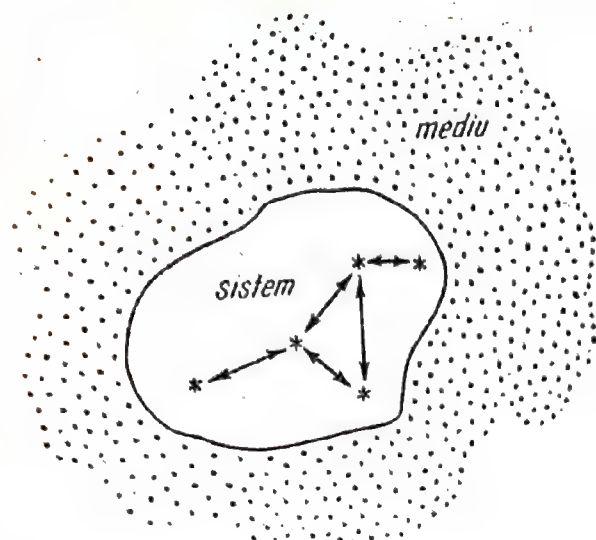


Fig. 4. Reprezentarea grafică a unui sistem. Elementele componente sînt reprezentate prin *, iar relațiile dintre elemente prin ↔. Sistemul se diferențiază de mediul exterior prin relațiile specifice care există între elementele sale.

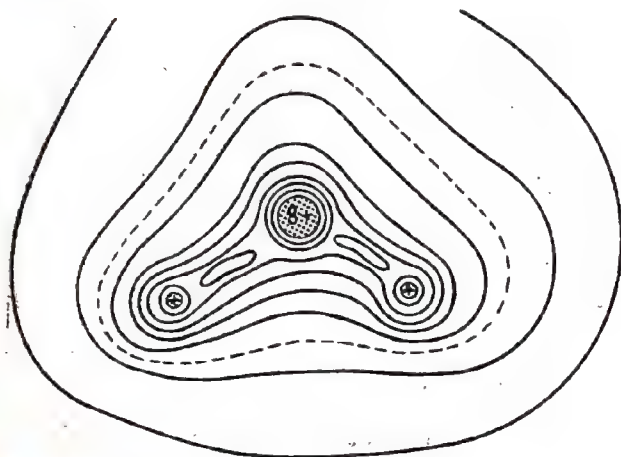
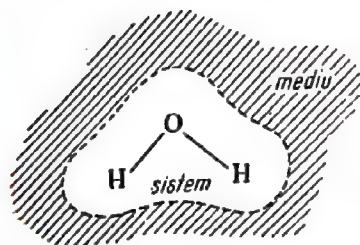


Fig. 5. Reprezentarea grafică, prin proiecție în plan, a unui sistem chimic, molecula de apă. Densitatea de linii pe unitatea de suprafață reprezintă intensitatea cîmpului de interacție din sistem (intensitatea cîmpului de forțe). Sistemul va exista ca atare atît timp cît interacțiile atractive din interiorul său sînt mai mari decît interacțiile atractive dintre aceste elemente și vecinătatea chimică (mediul înconjurător al sistemului dat). Se poate remarca însă, că linia punctată care separă sistemul chimic de mediul înconjurător este aleasă arbitrar. Volumul unui sistem chimic nu se poate defini exact. O altă concluzie care se poate desprinde din examinarea acestei figuri este aceea că modelele grafice utilizate pentru a reprezenta sistemele chimice, cu atît mai mult formulele simbolice, de exemplu H_2O , HCl , CH_4 , sugerează doar cîteva aspecte ale realității chimice. Atenție deci: nu identificați nici un moment sistemele chimice reale cu aceste modele grafice sau simboluri utilizate pentru descrierea lor.



Sistemele întîlnite în natură și societate, sistemele de idei, legi, concepte nu sînt imuabile (nu sînt date o dată pentru totdeauna); acestea sînt într-o continuă schimbare determinată fie de cauze interne sistemului (relații contradictorii între unele din elementele acestuia), fie de relațiile existente între sistemul dat și alte sisteme.

AUTOVERIFICARE PRELIMINARĂ

Recitiți cu atenție aceste informații, încercînd să înțelegeți conținutul conceptului de sistem. Dacă întîmpinați dificultăți adresați-vă cu încredere profesorului de chimie din școală. Nu treceți mai departe decît atunci cînd acest concept vă este foarte clar.

Dacă considerați că ați înțeles vă puteți verifica cu următorul test preliminar.

Subliniați, dintre cuvintele indicate mai jos, numai pe cele care descriu sisteme :

	A	B	C	D
1	pom	frunză	moleculă	vis
2	cristal	deplasare	carte	ecuație
3	propoziție	oraș	industrie	tablou
4	curiozitate	talent	matematică	cuvânt

Verificați răspunsurile date la sfârșitul secvenței. Pentru fiecare răspuns corect adunați un punct, iar pentru fiecare greșeală scădeți un punct.

Veți trece mai departe numai dacă ați obținut 12—16 puncte.

P₁S Stabiliți minimum trei criterii de clasificare a sistemelor.

R 1)

2)

3)

Ce criteriu (criterii) trebuie să folosiți pentru a obține ca tip de sistem, sistemul chimic ?

R

Care sînt raporturile dintre sistemul chimic și celelalte sisteme din cadrul aceleiași clasificări ?

Informație.

A analiza raporturile dintre două sau mai multe sisteme, înseamnă a stabili asemănările și deosebirile dintre ele, relațiile reciproce etc.

R

.....

.....

M Care este definiția unui sistem ?

R

.....

Prin ce se caracterizează un sistem ?

R

Ce diferențiază un sistem de un altul ?

R

Criteriile de diferențiere pot constitui criterii de clasificare ?

R

I Rezolvați mai întâi următoarea problemă : cum puteți aranja cărțile dintr-o bibliotecă (care conține minimum 2 000 de volume) astfel încît să le puteți regăsi cu ușurință ?

R

.....

A fost necesară o reîmpărțire a cărților pe categorii (o clasificare a lor) ?

R

Ce criterii ați folosit pentru această clasificare ?

R

Care dintre aceste criterii pot fi folosite în problemă ?

R

Ce alte criterii se pot stabili prin analogie ?

R

Dacă exemplul analizat nu este suficient, considerați alte exemple și încercați să realizați clasificări pe baza acestora. Transferați și adaptați criteriile stabilite la problema dată.

P₂S Cu informațiile obținute pînă acum formulați o definiție a sistemului chimic.

R

M Cum puteți utiliza figura alăturată în rezolvarea problemei ?

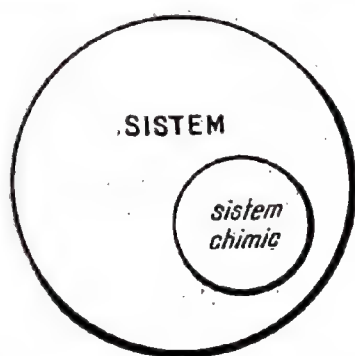


Fig. 6. Reprezentarea grafică a relației sistem — sistem chimic.

R

I Incercați formularea unei definiții a sistemului chimic folosind drept model definiția generală a unui sistem.

R

REȚINEȚI ! Analogia cu alte procese, fenomene, legi, concepte, definiții, vă oferă posibilitatea rezolvării rapide a numeroase probleme. Indicați câteva exemple de sisteme chimice.

R

P₃S Reformulați clasică definiție a chimiei — știința care se ocupă cu studiul substanțelor și al transformărilor acestora — astfel încît să folosiți conceptul de sistem chimic.

R

Sînt necesare definițiile ? De ce ?

R

M Revedeți definiția sistemului chimic. Ce deosebiri există între substanță chimică și sistem chimic ?

R

Formulați pe baza acestor date și a analogiei cu vechea definiție, o nouă definiție a chimiei ca știință.

R

- I Dacă nu puteți diferenția cele două noțiuni : substanță chimică și sistem chimic, citiți cu atenție textul intitulat „Informații suplimentare” aflat la sfârșitul secvenței. Reveniți apoi la problema dată.

- T₁ Indicați cât mai multe interdependențe între chimie și alte științe sau domenii de activitate.

R

Se pot explica aceste relații prin natura relațiilor care se stabilesc între sistemele chimice și alte sisteme ?

R

Denumiți, pentru fiecare caz, sistemele implicate în relațiile respective.

R

- T₂ Cum se poate explica apariția științelor interdisciplinare : chimia fizică, biochimia, geochimia, agrochimia etc. ?

R

Este necesară existența acestor științe ?

R

- T₃ Rețineți în caiete sau pe fișele de lucru definițiile principalelor noțiuni întâlnite în această secvență : sistem, sistem chimic, substanță, chimie.

- T₄ Completați tabelul 1 indicând câte două exemple pentru fiecare tip de sistem.

Soluția testului preliminar : nu reprezintă sisteme : A₄, B₂, B₄.

- R₁ Criterii de clasificare : a) numărul elementelor ; b) mărimea sistemelor ; c) natura elementelor și a relațiilor dintre acestea ; d) forma sistemelor ; e) relațiile sistem-mediul etc. Alegând criteriul c), pentru cazul în care elementele componente sînt atomi sau specii atomice, se obține ca tip de sistem, sistemul chimic.

- R₂ Sistemul chimie poate fi definit ca fiind un ansamblu de atomi sau specii atomice între care se stabilesc relații specifice.

Un caz particular de sistem chimic este cel format dintr-un singur element : atom sau ion.

Exemple. Molecule : HOH, NH₃, CO₂, HCl, Br₂,

Atomi : Na, F, Fe, Ne,

Ioni : Na⁺, Al³⁺, O²⁻,

Sisteme ionice : Na⁺Br⁻, Ca²⁺2 Cl⁻,

Specii complexe : Cu(NH₃)₄²⁺, Ag(NH₃)₂⁺,

Radicali : HO·, CH₃·,

Intermediari formați în reacțiile chimice ; macromolecule etc.

- R₃ Chimia este știința care se ocupă cu studiul sistemelor chimice și al transformărilor acestora.

Tipul de sistem	Exemple	Elemente componente	Relații între elementele sistemului
Chimic			
Matematic			
Biologic			
Geologic			
Economic			
Social			
Mecanic			
Geografic			

Informații suplimentare

Substanța este o formă de existență a materiei; corpurile de orice natură (plante, pomi, animale, obiecte, roci etc.) sînt formate din substanță în sensul general al acestei noțiuni. Aceste corpuri sînt alcătuite din amestecuri mai mult sau mai puțin complexe de substanțe în sensul chimic al cuvîntului.

Substanța chimică este formată dintr-un ansamblu de sisteme chimice, în număr foarte mare (ansamblu statistic), între care există anumite forțe de legătură, de interacțiune.

Definiția chimiei ca știința care studiază substanțele și transformările acestora nu este suficient de precisă. Pe de o parte aceleași substanțe pot fi studiate în diverse discipline care urmăresc sau descriu alte caracteristici ale substanțelor (v. de exemplu fizica moleculară, geologia, biologia etc.); pe de altă parte, prin transformări ale substanțelor se pot înțelege fie transformări chimice, adică transformări ale sistemelor chimice care alcătuiesc substanțele, cu studiul cărora se ocupă chimia, fie transformări fizice (topire, vaporizare, reacții nucleare etc.) studiate în cadrul fizicii. Structura chimică se referă la structura sistemelor chimice descrise independent și nu la structura substanțelor (adică a ansamblurilor de sisteme chimice).

Referirile la structura cristalină, de exemplu, se fac numai în măsura în care cunoașterea structurii cristalinelor (problemă care constituie obiectul de studiu al fizicii corpului solid) oferă informații pentru cunoașterea structurii sistemelor chimice, a posibilităților pe care le au aceste sisteme de a interacționa, de a se transforma.

Prin urmare, atunci cînd ne vom referi la sistem chimic vom înțelege prin aceasta : o moleculă, un radical, un ion (mono- sau poliatomic), o pereche sau un ansamblu de ioni (format dintr-un număr mic de specii atomice — ansamblu nestatistic), sau un macrosistem în cazul unei macromolecule.

Prin substanță pură se înțelege un ansamblu statistic de sisteme chimice identice ; în acest caz sistemul chimic (moleculă, ion, radical, specie complexă etc.) este element al unui sistem superior ca organizare, cu caracter statistic, cu proprietăți noi (de exemplu starea de agregare, forma, însușirile optice etc.).

În acest sens trebuie înțeleasă utilizarea noțiunilor de substanță și sistem chimic în această lucrare.

Autoverificare finală — secvența 1

	P_1	P_2	P_3
timp	20 min	10 min	10 min
S	5	3	2
M	4	2	1
I	3	1,5	0,5
N =			
$8 \leq N \leq 10$	Foarte bine ; continuați cu încredere.		
$6 \leq N < 8$	Bine ; continuați cu mai multă atenție.		
$4 \leq N < 6$	Slab ; reluați secvența.		
$0 \leq N < 4$	Reluați secvența cu foarte mare atenție ; apelați la sprijinul profesorului de chimie.		

SECVENȚA 2

PRINCIPIILE FUNDAMENTALE ALE CHIMIEI

Partea I

Informații. Stabilitatea unui sistem

Un sistem este definit atunci cînd se cunosc elementele componente și relațiile dintre aceste elemente. Păstrarea neschimbată a elementelor unui sistem și a relațiilor dintre acestea determină conservarea proprietăților sistemului.

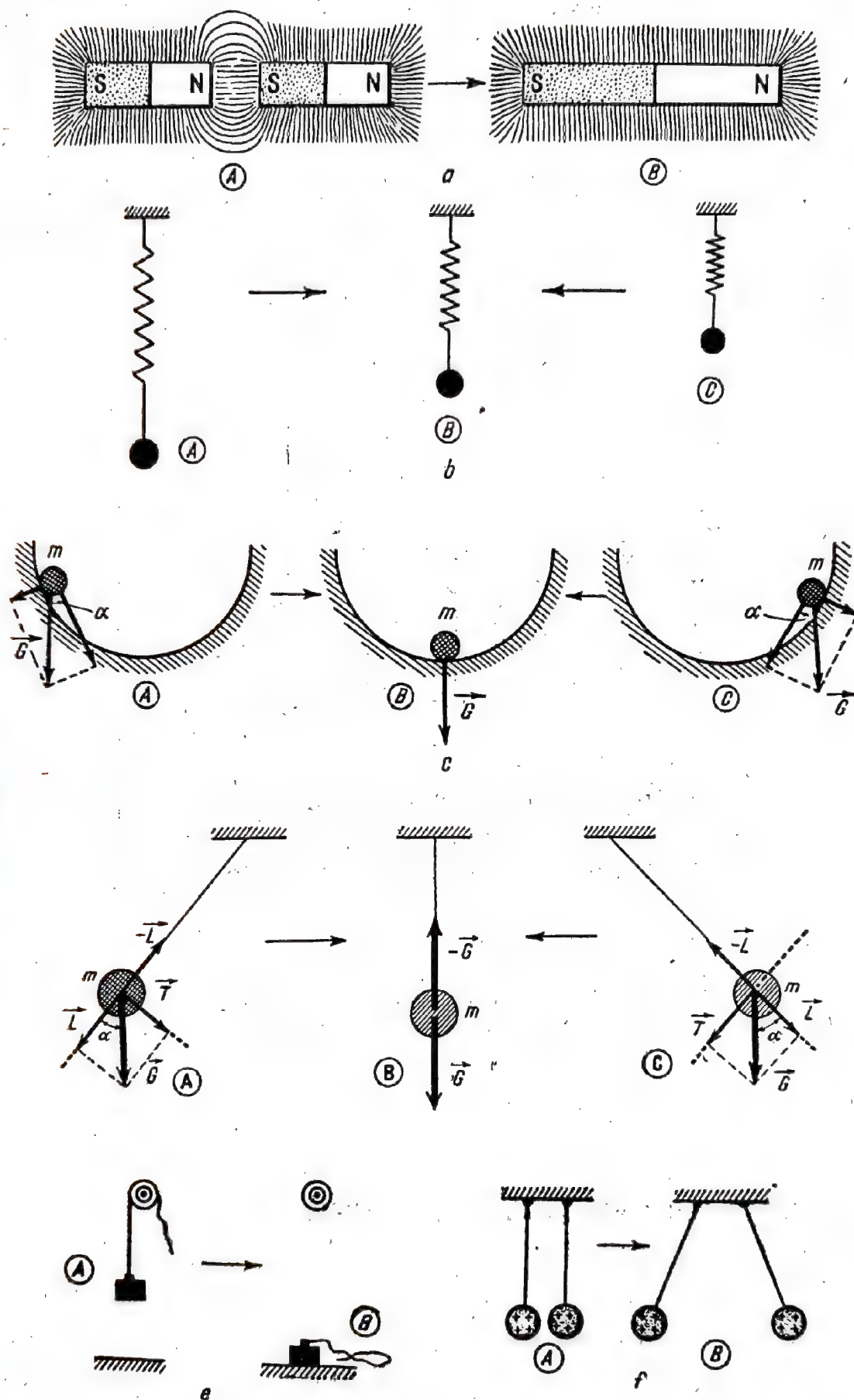


Fig. 7.

Pe baza acestor precizări se poate vorbi de *stabilitatea sistemului* ca fiind măsura în care sistemul dat își conservă proprietățile în raport cu variația mai mică sau mai mare a unor parametri exteriori sau interiori: timp, temperatură, presiune, câmp aplicat, forțe care acționează asupra sa etc. (respectiv se poate defini stabilitatea unui sistem dat ca fiind măsura în care acesta își conservă elementele componente și relațiile dintre ele în raport cu parametrii indicați mai sus).

P₁S Analizați cu atenție exemplele din figurile 7 a—f. Enumerați factorii care determină instabilitatea sistemelor A și C și stabilitatea sistemelor B.

R

Stabiliți condițiile necesare pentru ca un sistem să fie stabil.

R

M O importanță deosebită în rezolvarea problemelor o are utilizarea unor strategii cu caracter general care oferă posibilitatea de a stabili relațiile existente între informațiile date în problemă și drumul care trebuie parcurs de la aceste informații pînă la stabilirea soluției.

Problema dată solicită stabilirea condițiilor necesare pentru ca un sistem să fie stabil, pe baza unor exemple particulare date. Ce metodă puteți folosi pentru a rezolva această problemă?

R

Dacă aceste precizări nu au fost suficiente, pentru a vă permite rezolvarea problemei, analizați informațiile indicate în nivelul I.

I *Metoda I. Metoda generalizării treptate (succesive)*, v. fig. 8.

Principiul metodei. Analiza succesivă a exemplelor date; formularea unei concluzii generale pe baza unui exemplu și reformularea acesteia (corectarea ei succesivă) odată cu analiza fiecăruia dintre celelalte cazuri particulare.

Metoda II. Metoda generalizării directe

Principiul metodei. Prelucrarea independentă a exemplelor date, compararea rezultatelor și formularea unei soluții generale pentru problema dată pe baza elementelor comune fiecăruia dintre cazurile particulare prezentate.

Indicație. Citiți mai întâi definiția dată pentru relație (v. pag. 23). Priviți cu atenție figurile 7 a, b, c, d, e, f și completați tabelul 2. Ce caracteristici comune au sistemele A și C?

R

Dar sistemele B?

R

Stabiliți soluția problemei P₁S pe baza acestor caracteristici comune ale sistemelor B, respectiv A și C.

R

Metoda III. Strategii de generalizare intermediare

Principiul metodei presupune analiza independentă a grupurilor de exemple apropiate între ele, urmată de analiza comparativă a concluziilor rezultate și formularea soluției generale.

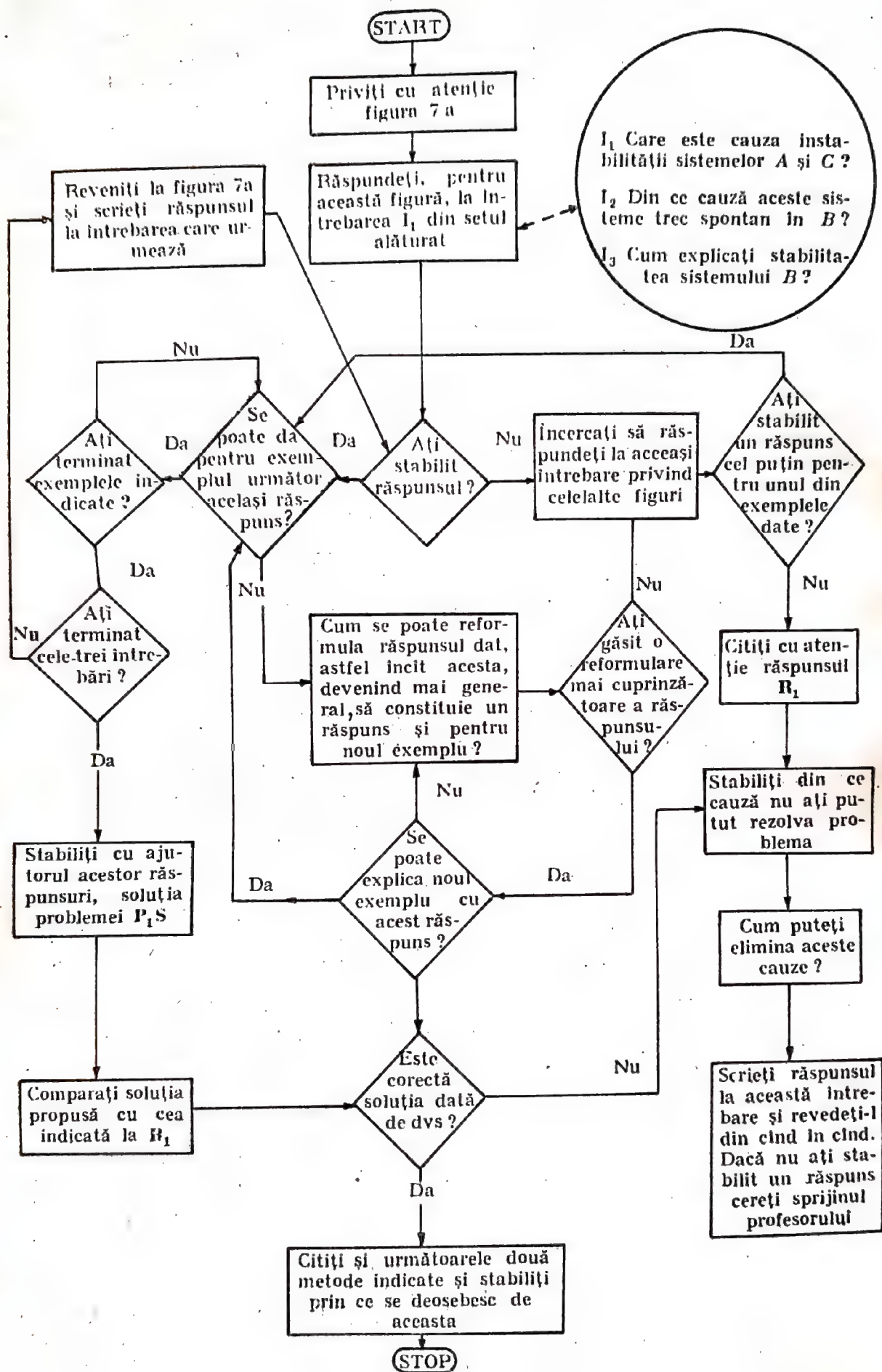


Fig. 8

Tabelul 2

Figura analizată \ Etapele analizei		Denumiți elementele sistemului reprezentat în figură	Scrieți relațiile existente între elementele sistemelor prezentate; stabiliți în primul rând natura forțelor (interacțiilor) care intervin în fiecare caz
a	A	doi magneți aflați la o distanță mică între ei	— forțe de atracție între polii N și S ai magneților ; — distanță mică între magneți
	B		
b	A		
	B		
	C		
c	A		
	B		
	C		
d	A		
	B		
	C		
e	A		
	B		
f	A		
	B		

Dacă ați înțeles bine metodele I și II, atunci puteți încerca verificarea acestei metode, analizând independent, conform metodei II, nu exemple individuale, ci următoarele grupe de exemple :

grupul 1 : figurile 7 a și 7 f,
grupul 2 : figurile 7 b și 7 e,
grupul 3 : figurile 7 c și 7 d.

Rezultatele obținute pentru fiecare grup de cazuri particulare sînt apoi comparate între ele, încercîndu-se o generalizare.

Observație. Această metodă nu reprezintă altceva decît un caz intermediar între metoda I și II.

P₂S Care dintre factorii întîlniți în problema **P₁** vor explica instabilitatea sistemelor chimice de tipul A din figura 9 ?

R

Determinați cauzele transformărilor $A \rightarrow B$ și cauza stabilității sistemelor de tip B.

R

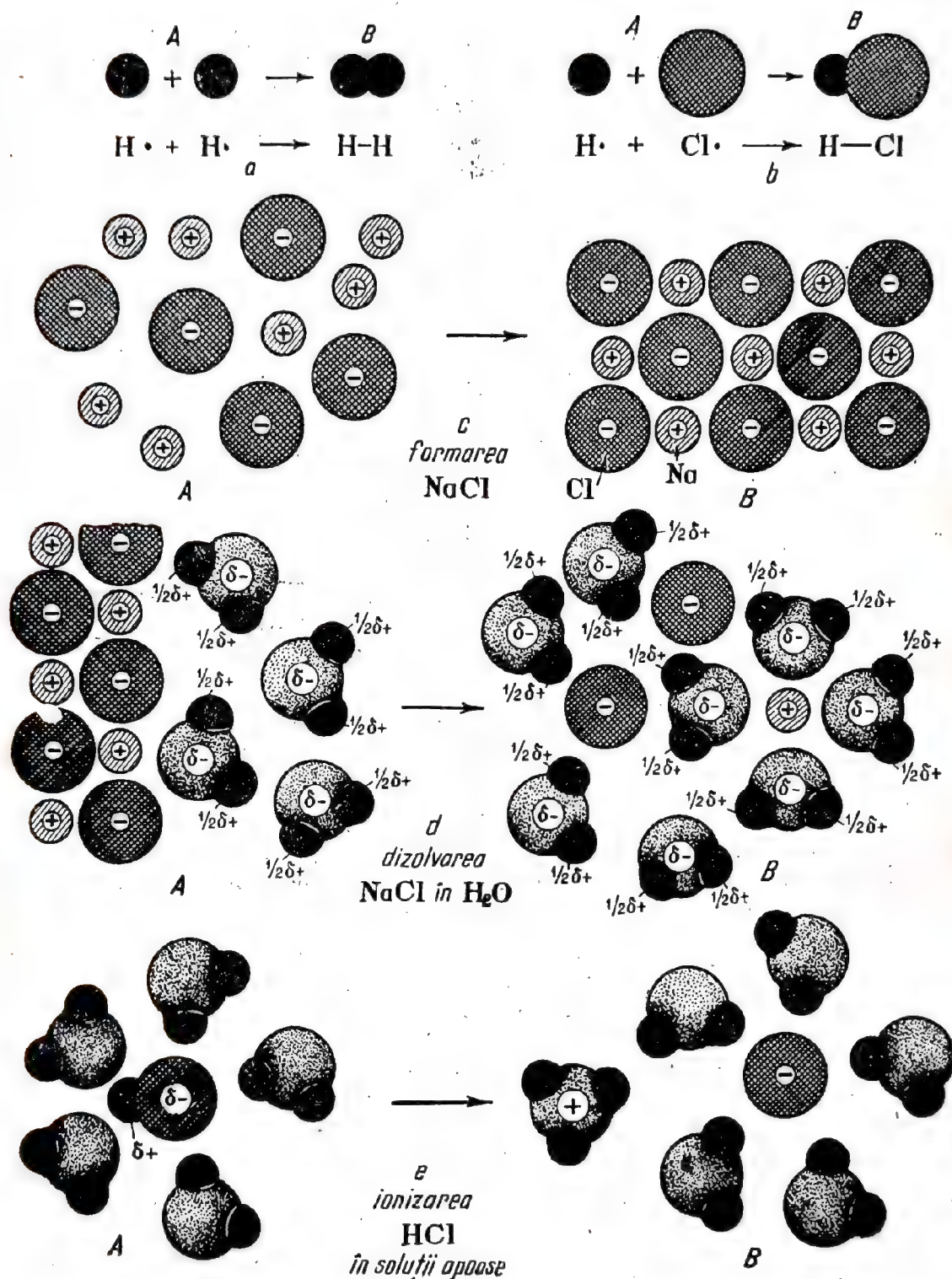


Fig. 9.

M Ce metodă ați folosit în rezolvarea problemei P_1 ?

R

Se poate aplica această metodă în noua problemă ?

R

Ce schimbări au intervenit ?

R

I Determinați dintre soluțiile date mai jos pe cele corecte.

(A) Cauza transformării sistemelor chimice este :

(a) interacția dintre sisteme ;

(b) mărimea elementelor componente ;

(c) masa atomică a elementelor componente ale sistemelor chimice ;

(d) perturbarea stării de echilibru a unui sistem dat.

(B) Cauza stabilității sistemelor chimice formate este :

(a) elementele chimice ale acestor sisteme sînt legate între ele cu fire metalice ;

(b) electronii sistemelor date sînt nemișcați ;

(c) energia de interacție în aceste sisteme este minimă ;

(d) interacțiile atractive sînt egale cu interacțiile repulsive.

R₁ Atunci cînd forțele care acționează asupra unui sistem din exterior, sau forțele (interacțiile) interne sistemului nu sînt echilibrate de forțe contrarii, sistemul este nestabil.
Echilibrul forțelor cît și starea de energie potențială minimă determină stabilitatea sistemelor.

R₂ (A) : (a) sau (d). Interacția unui sistem cu alte sisteme identice sau diferite determină perturbarea stării de echilibru a sistemului dat (v. mai jos definiția interacției).
(B) : (c) și (d).

Informații suplimentare : Relație și interacție

În mod curent totalitatea legăturilor, dependențelor reciproce și interacțiunilor dintre obiecte și fenomene sînt incluse în conceptul de *relație*.

Prin *interacție* înțelegem un caz particular al relației, caracterizat de aceea că între două corpuri A și B se stabilesc sau există forțe de legătură. Dacă forțele sînt atractive atunci se poate vorbi de interacții atractive (de exemplu interacția dintre polii nord și sud a doi magneti) iar dacă forțele sînt repulsive (de exemplu repulsia care apare între două corpuri încărcate cu sarcini de același fel), interacțiile se numesc repulsive.

Conceptul de relație are un sens mult mai larg și cuprinde, de exemplu atunci cînd se referă la două corpuri A și B , pe lîngă interacțiile dintre A și B (totalitatea forțelor de atracție sau de respingere dintre acestea) și relațiile spațiale dintre cele două corpuri (de exemplu A se află la 1 cm de B reprezintă o relație spațială). Atunci cînd conceptul de relație se referă la

fenomene, acesta descrie dependențele cauzale dintre ele, relațiile temporale etc. De asemenea se vorbește curent de relații sociale, relații matematice, relații interpersonale etc.

Autoverificare — secvența 2, partea I

	P_1	P_2
timp	15 min	15 min
S	5	5
M	3	4
I	1,5	2
N =		
$7 \leq N \leq 10$	Foarte bine; continuați cu partea a II-a	
$5 \leq N < 7$	Bine; analizați problemele cu mai multă atenție; continuați cu partea a II-a	
$0 \leq N < 5$	Slab; reluați partea I a acestei secvențe	

SECVENȚA 2

PRINCIPIILE FUNDAMENTALE ALE CHIMIEI

Partea a II-a

Informații

Pe baza a numeroase exemple de tipul celor prezentate în problema P_2 din secvența 2, partea I, s-au impus în chimie următoarele principii:

1. *Principiul interacției.* Stabilitatea sistemelor chimice cît și capacitatea acestora de a se transforma se datoresc interacțiilor între elementele componente, respectiv între sistemul chimic dat și alte sisteme.

2. *Principiul minimei energii.* Orice sistem chimic este stabil dacă se află într-o stare de energie minimă; un sistem scos din starea sa stabilă tinde ca, în condițiile date, prin interacțiile cu sistemele din vecinătatea sa, să evolueze spre o stare de energie minimă (identică sau diferită de starea inițială).

Observații

a. **Energia** se poate defini drept capacitatea unui sistem de a efectua un lucru mecanic asupra altui sistem sau, în general, capacitatea unui sistem de a influența un alt sistem.

O dată cu formarea unui sistem din elementele componente, respectiv a unui sistem chimic din atomi sau ioni, se eliberează întotdeauna o cantitate mai mare sau mai mică de energie.

Prin urmare, în raport cu sistemul inițial (ansamblul de atomi sau ioni aflați la distanță mare între ei), sistemul nou format (sistemul chimic) are o energie mai mică.

Cu cât energia degajată în procesul formării unui sistem chimic a fost mai mare, cu atât acest sistem este mai stabil.

Cu alte cuvinte, se poate spune că un sistem chimic este cu atât mai stabil cu cât are o energie mai mică.

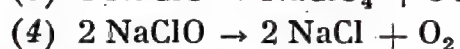
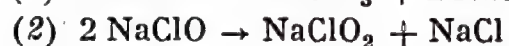
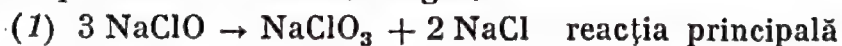
Această energie, care caracterizează un sistem chimic, poate fi de diferite forme (energie cinetică, energie de rotație, energie de vibrație etc.).

În anumite condiții, de exemplu ciocnirea a două sisteme chimice, există fie posibilitatea ca o parte din energia unui sistem să se transfere la celălalt, fie ca o formă de energie să se transforme în alta.

Din cauza posibilității de transformare a energiei dintr-o formă în alta, ne referim în general la o stare de energie minimă a sistemului și nu la starea de energie potențială minimă.

b. Expresia „în condițiile date“ (v. principiul minimei energii) se referă, în acest caz, la vecinătatea (cîmp de forțe sau cîmp de interacție) care se creează în jurul unui singur sistem chimic, dintr-un ansamblu foarte mare de astfel de sisteme. Cum aceste cîmpuri de interacție specifice (denumite și vecinătăți chimice) diferă pentru sistemele chimice ce constituie substanța sau amestecul de substanțe care se transformă, există posibilitatea să se desfășoare în paralel mai multe reacții, deci să se formeze în afară de sistemele chimice dorite și alte sisteme în proporție mai mică.

De exemplu, dacă se urmărește descompunerea hipocloritului de sodiu în clorat și clorură de sodiu, se obțin din reacții secundare și alte produse: clorit de sodiu, perclorat de sodiu, oxigen,



} reacții
secundare

chiar în condițiile (temperatură, presiune etc.) care favorizează desfășurarea prioritară a reacției (1).

Prin urmare, deși condițiile macroscopice sînt identice (temperatură, presiune, concentrație etc.) vecinătățile sistemelor chimice perturbate pot să difere între ele, determinînd astfel diferite evoluții posibile ale reacției.

Un exemplu care precizează calitativ conținutul noțiunii de vecinătate chimică, este prezentat în figura 10.

c. Stabilitatea unui sistem chimic și starea de energie minimă a acestuia se pot înțelege prin analiza atentă a figurilor 11—15.

P₁ Formulați zece întrebări referitoare la cele două principii indicate mai sus. Eliminați dintre acestea întrebările care se repetă și pe cele pe care le considerați lipsite de importanță. Formulați alte întrebări, pînă cînd obțineți un set complet.

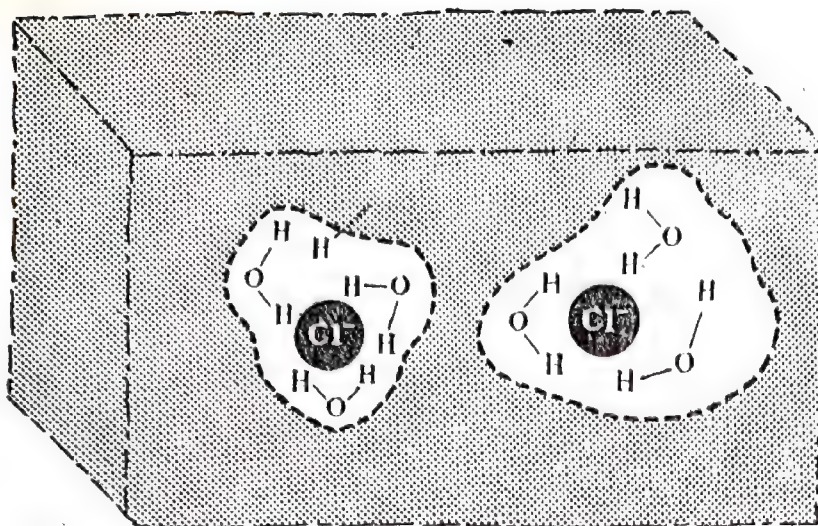


Fig. 10. Vecinătățile chimice a doi anioni Cl^- aflați într-o soluție de HCl .

Deși soluția în ansamblu își păstrează proprietățile caracteristice, vecinătățile celor doi anioni reprezentați diferă între ele. Se poate defini deci *vecinătatea chimică* ca fiind *domeniul spațial din apropierea unui sistem dat care cuprinde toate sistemele chimice cu care acesta interacționează direct*.

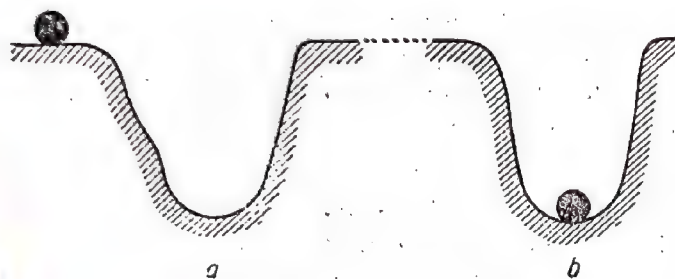


Fig. 11. *a* — Sistem instabil; sfera metalică poate efectua prin cădere un lucru mecanic, posedă deci energie potențială maximă.

b — Sistem stabil; energia potențială a sferei metalice este minimă.

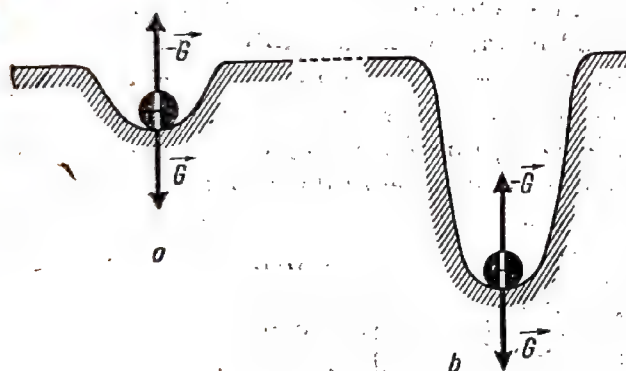


Fig. 12. Comparație între două sisteme mecanice cu stabilități diferite.

Energia necesară pentru a ridica sfera metalică în cazul *a* este mult mai mică decât în cazul *b*, prin urmare sistemul *a* este mai puțin stabil decât sistemul *b*. Pentru fiecare din cele două cazuri forțele care acționează în sistem sînt echilibrate (sînt egale și de sens contrar). Diferă însă energia potențială a sistemului (aici prin sistem se înțelege ansamblul: sferă metalică + suprafața denivelată).

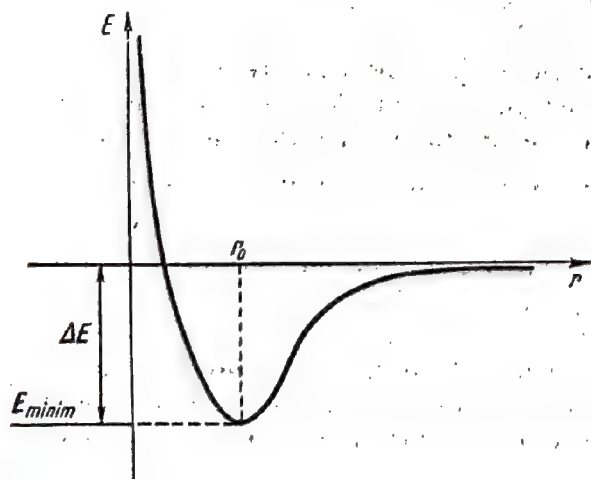


Fig. 13. Variația energiei de interacție a sistemului H_2^+ în raport cu distanța internucleară r . Prin analogie cu figura 12 o reprezentare de acest tip se numește *groapă de potențial*.

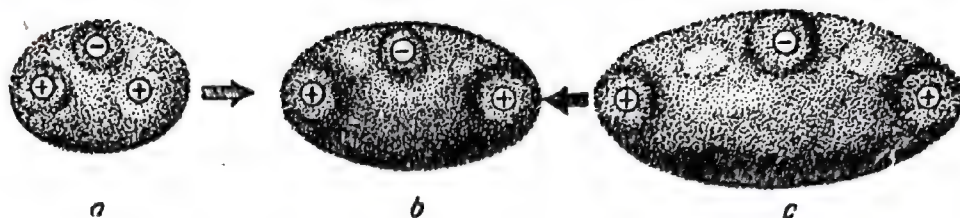


Fig. 14. Sistemul chimic H_2^+ (molecula ion de hidrogen).

În cazul b cele două nuclee sînt la distanța normală, caracteristică acestui sistem. Dacă nucleele se apropie între ele (a) (de exemplu printr-o mișcare de vibrație), forțele de repulsie nucleu-nucleu devin mai mari decît forțele de atracție nucleu-electron, prin urmare cele două nuclee tind să revină spontan la distanța normală. Dacă nucleele se îndepărtează unul de celălalt într-o măsură nu prea mare (c), atunci forțele de atracție devin mai mari decît cele de repulsie, distanța nucleu-nucleu fiind mai mare decît distanța între nuclee și electroni, iar sistemul tinde să revină din nou în stare normală.

Pentru a face ca sistemul H_2^+ să devină instabil, este necesar să se intervină din exterior cu energie astfel încît să se poată îndepărta nucleele la o distanță suficient de mare (teoretic infinită) unul de celălalt, încît să nu se mai exercite forțele de atracție. Se demonstrează că această energie este egală (și matematic de semn contrar) cu energia eliberată la formarea sistemului din elementele componente: un atom H și un ion H^+ .

Urmăriți, în legătură cu acest sistem și figura 13. Se poate remarca deci că sistemul H_2^+ are o stabilitate maximă atunci cînd energia sa este minimă. Dacă sistemul primește din exterior o cantitate de energie mai mică decît ΔE , de exemplu o cantitate $h\nu < \Delta E$ aceasta va fi perturbat, însă își va păstra calitatea de sistem. Dacă însă energia primită este mai mare decît ΔE , $h\nu > \Delta E$, atunci cele trei particule componente: $2H^+$ și $1e^-$ nu vor mai alcătui un sistem, ci vor forma două sisteme independente unul de celălalt: un atom neutru H și un ion H^+ .

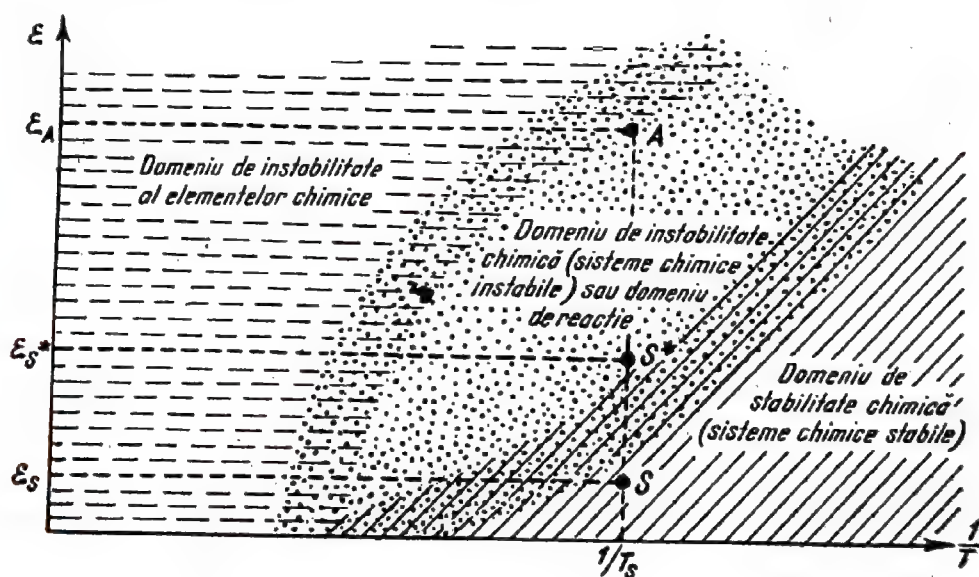


Fig. 15. Diagrama de stabilitate a sistemelor chimice.

Fie un sistem chimic S , definit la temperatura T_S și energia internă ϵ_S . În aceste condiții stabilitatea sistemului se măsoară prin energia exterioară minimă necesară pentru a aduce sistemul din domeniul de stabilitate chimică în zona de reacție: $\Delta\epsilon = \epsilon_{S^*} - \epsilon_S$.

A se remarca faptul că: $\Delta\epsilon < \Delta E = \epsilon_A - \epsilon_S$, valoarea ΔE reprezentînd energia de disociere a sistemului în elementele componente, care poate de asemenea să fie o măsură a stabilității sistemelor chimice în raport cu ansamblul de elemente care îl alcătuiesc.

P₂ Recitiți cu atenție informațiile date în această secvență și pe baza acestora scrieți răspunsurile la întrebările pe care le-ați formulat. Dacă întâmpinați dificultăți solicitați sprijinul profesorului de chimie.

- T₁** Reformulați principiul interacției și principiul minimei energii, astfel încât acestea să poată explica și fenomenele întâlnite: a) în fizică; b) în biologie; c) în societate. Se pot generaliza aceste principii? Ce concluzii generale se pot formula în urma încercării de generalizare a acestora? Ce contradicții ați întâmpinat în această încercare? Cum se pot elimina acestea?
- T₂** Reamintiți-vă, din fizică, definiția dată energiei. Enumerați principalele forme de energie pe care le cunoașteți: fizică, biologică etc.
- T₃** Definiți următoarele noțiuni:
- | | |
|--------------------|-------------------|
| energie cinetică | energie luminoasă |
| energie potențială | energie chimică |
| energie electrică | energie nucleară |
| energie calorică | energie eoliană |
- T₄** Indicați cinci exemple de transformare a energiei dintr-o formă în alta. Ce dispozitive experimentale se pot imagina pentru a realiza aceste transformări?
- T₅** Ce înțelegeți prin om energetic? Despre ce formă de energie este vorba în acest caz?
- T₆** Credeți că noțiunile: energie vitală, energie socială, energie psihică au sens? Cum s-ar putea defini aceste forme de energie?

Sugestii pentru continuarea studiului

Alcătuți un referat cu una din temele:

1. Conservarea și transformarea energiei
 2. Energie și interacție
 3. Stabilitatea sistemelor
 4. Rolul principiilor în știință
- pe care să-l prezentați în cadrul cercului științific din școală.

TEST. Ați înțeles conținutul celor două principii formulate? Testul care urmează vă permite o autoverificare.

1. Exemplificați prin trei cazuri concrete din chimie principiul interacției și principiul minimei energii.

R a)
 b)
 c)

2. Care dintre principiile formulate se referă la cauza unei transformări chimice?

R

3. Ce se înțelege prin stabilitatea unui sistem?

R

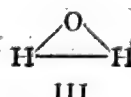
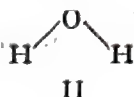
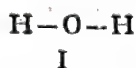
4. Cînd se poate spune că un sistem chimic este stabil?

R

5. Care dintre cele două principii oferă un criteriu de stabilitate al sistemelor chimice?

R

6. Fie următoarele posibilități de aranjare a unui ansamblu a trei atomi ($2\text{ H} + 1\text{ O}$) într-un sistem:



Explicați cu ajutorul principiilor formulate mai sus, stabilitatea sistemului II și instabilitatea sistemelor I și III.

Soluții test.

1. Se poate indica orice exemplu de sistem chimic sau de transformare chimică (v. de asemenea exemplele din problema P_2 , Principiile chimiei, partea I).

2. Principiul interacției.

3. Vezi *Informații*, secvența 2, partea I.

4. Vezi *Informații*, secvența 2, partea a II-a.

5. Principiul minimei energii.

6. Se vor considera interacțiile repulsive care există între particulele încărcate (electroni și nuclee) din sistem. Echilibrul interacțiilor repulsive și atractive se realizează numai pentru sistemul II.

SECVENȚA 3

STRUCTURĂ • INTERACȚIE • REACȚIE

Informații

Structura unui sistem oarecare se definește ca totalitatea relațiilor dintre elementele componente ale sistemului dat (v. definiția relației, pag 23).

Exemple

1. Structura unei întreprinderi industriale este definită de:

— relațiile existente între secțiile componente; în cadrul procesului de producție produsele unei secții pot constitui materia primă pentru o altă secție din întreprindere;

— dispunerea în spațiu a clădirilor (laboratoare, secții productive, magazii, depozite etc.), adică relațiile spațiale dintre părțile componente;

— relațiile (dependența reciprocă) între serviciul administrativ și cel productiv;

— relațiile existente între oameni în procesul de muncă etc.

2. Structura unui atom (atomul fiind considerat un sistem) este definită de:

— relațiile spațiale dintre elementele componente (poziția electronilor față de nucleu);

— natura interacțiilor care există în sistem (forțe de atracție între electroni și nucleu, forțe de repulsie între electroni etc.).

3. Structura unui colectiv de oameni presupune:

— componența numerică a colectivului pe grupe de vîrstă, profesie, aptitudini etc.;

— relațiile interpersonale existente între membrii colectivului;

— gradul de participare al membrilor colectivului la acțiunile organizate etc.

P₁S Formulați, cu ajutorul informațiilor de mai sus, o definiție a structurii chimice.

R

M Recitiți cu atenție informațiile date. Stabiliți care dintre aceste informații vă pot fi utile în formularea definiției structurii unui sistem chimic.

I Două dintre posibilitățile de a rezolva problema dată sînt indicate mai jos :

1. În informațiile indicate mai sus este prezentată definiția generală a structurii unui sistem.

Stabiliți prin particularizare și analogie definiția structurii unui sistem chimic. Pentru aceasta puteți utiliza și următoarea reprezentare schematică :

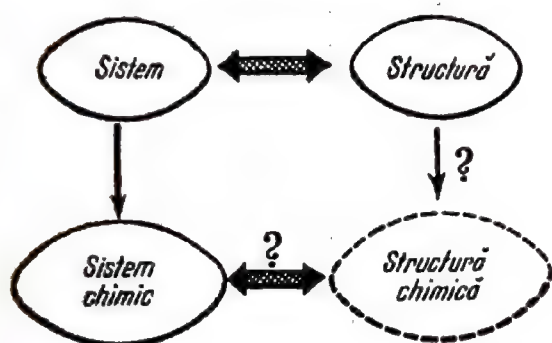


Fig. 16.

Metoda presupune deci particularizarea unei definiții generale.

2) *Principiul metodei.* Se alege dintre exemplele indicate mai sus, acela care este mai apropiat ca natură de sistemul chimic. Se încearcă să se adapteze definiția dată pentru structura acestui sistem, astfel încît să se obțină definiția structurii unui sistem chimic.

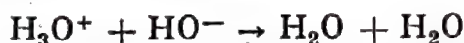
Metoda presupune transferul unei definiții de la un caz particular la altul.

Informații.

Unul sau mai multe sisteme chimice perturbate, aflate unul în vecinătatea celuilalt, trec, ca urmare a interacțiilor dintre ele, în unul sau mai multe sisteme chimice diferite de cele inițiale, parcurgînd o infinitate de stări intermediare. Acest proces se numește transformare chimică.

Exemplu₁

Fie următoarea reacție de neutralizare :



Acest proces are loc într-un anumit interval de timp :

$$\Delta t = t_{\text{final}} - t_{\text{inițial}}$$

În fiecare moment t din acest interval, ansamblul celor două sisteme : H_3O^+ și HO^- se află unul față de celălalt la o anumită distanță, diferită de cea anterioară ; forțele de interacție dintre acești ioni diferă de asemenea de la un moment la altul. Prin urmare, se poate vorbi de o stare a ansamblului de particule cuprinse în sistemele H_3O^+ și HO^- definită prin distanța dintre acestea și forțele de interacție dintre ele. Cum în timpul procesului atît distanța dintre particulele implicate în transformarea chimică, cît și forțele dintre acestea se schimbă continuu, se poate vorbi de o infinitate de stări intermediare.

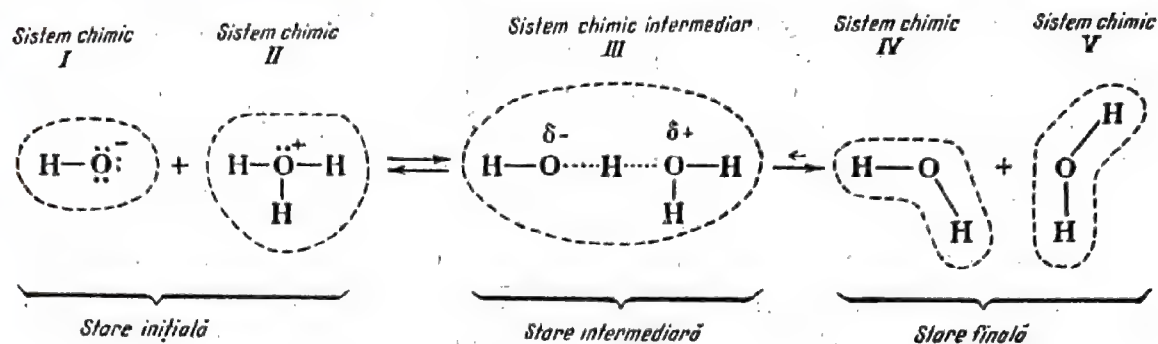


Fig. 17.

Despre sistemele HO^- și H_3O^+ se poate vorbi doar atît timp cît interacțiunile dintre ele nu sînt atît de puternice încît să determine o transformare a lor. Atunci cînd aceste interacții depășesc limita de stabilitate a sistemelor HO^- și H_3O^+ , procesul se poate descrie prin modificările sistemului chimic intermediar III, sistem instabil care poate evolua în raport cu interacțiile din vecinătatea sa, fie înapoi în sistemele I și II, fie spre sistemele finale IV și V.

Observație.

Prin transformare chimică se înțelege, în mod curent, trecerea unui număr mic (unul, două, trei etc.) de sisteme chimice în alte sisteme chimice. Trecerea unei substanțe într-o altă substanță, ca urmare a transformării sistemelor chimice componente se numește proces chimic sau reacție chimică.

Diferența între cele două situații constă în faptul că una dintre ele se referă la nivelul chimic, structural, iar cealaltă la aspectul macroscopic, observabil sau măsurabil al substanței.

Indicație. Recitiți cu atenție deosebirile dintre substanță și sistem chimic (v. secvența 1). Aceste deosebiri se vor reflecta și în diferențierea între transformarea substanței și transformarea unui sistem chimic.

RETINEȚI ! Transformarea unei substanțe în altă substanță reprezintă ansamblul transformărilor sistemelor chimice componente și în mod uzual este numită proces chimic.

P₂S Scrieți condițiile în care sistemele chimice nu mai sînt stabile și se pot transforma în alte sisteme*.

R

Care este cauza acestor transformări ?

R

Ce diferențieri există între cauze și condiții ?

R

M Cauzele care determină stabilitatea sistemului pot determina și instabilitatea sa ?

R

În ce condiții aceste cauze se pot manifesta ?

R

I Care dintre următoarele tipuri de interacții trebuie să fie mai puternice pentru ca sistemul să fie stabil ?

* Dacă problemele par dificile formulate la nivel general, apelați la câteva exemple simple (H_2O , NH_3 , Cl_2) și raportați toate întrebările la aceste exemple. Generalizați concluziile.

- a) interacții între elementele sistemului;
- b) interacții între sistemul dat și alte sisteme;
- c) interacții între elementele sistemului dat și elemente ale unor sisteme diferite.

Dar pentru ca sistemul să devină instabil ?

R

- T₁ Indicați legile de conservare care caracterizează transformările chimice.
- T₂ Reprezentați schematic corelațiile (interdependențele) existente între următoarele noțiuni: interacție; sistem chimic; structură; reacție chimică.
- T₃ Alcătuiți un referat cu tema: „Transformările în natură și societate”. Pentru realizarea acestuia folosiți toate cunoștințele necesare din chimie, biologie, geografie, istorie, matematică, literatură, științe sociale etc.
- T₄ Indicați zece capitole posibile într-o lucrare cu titlul: „Transformare și conservare”.
- T₅ Propuneți trei probleme referitoare la transformări chimice.

R₁ Structura chimică reprezintă totalitatea relațiilor spațiale (distanțe interatomice, unghiuri etc.) și a interacțiilor dintre elementele componente ale unui sistem chimic.

R₂ Cauza transformărilor chimice: interacțiile între sistemul dat și sisteme de altă natură (v. și principiul interacției).

Condițiile permit acțiunea cauzei.

Două sisteme chimice nu pot interacționa dacă ele se află la infinit. Apropierea celor două sisteme este una din condițiile necesare stabilirii interacției între sisteme. Aceasta se traduce practic prin aducerea substanțelor în același vas.

O altă condiție necesară pentru a provoca transformarea chimică este de a furniza sistemelor o cantitate de energie care să le permită trecerea din domeniul de stabilitate în zona de reacție (v. și fig. 15).

Autoverificare — secvența 3

	P ₁	P ₂
timp	10 min	10 min
S	5	5
M	3	4
I	2	3
N =		
7 ≤ N ≤ 10	Foarte bine; continuați cu secvența 4	
5 ≤ N < 7	Bine; continuați cu secvența 4	
0 ≤ N < 5	Nu ați citit cu suficientă atenție informațiile date; reluați secvența	

NATURA LEGĂTURII CHIMICE

Informații

Elementele componente ale sistemelor chimice, nucleele și electronii, nu sînt imobile. Electronii descriu o mișcare continuă, cu viteze foarte mari, dar în așa fel încît în cea mai mare parte a timpului, ecranează repulsiile dintre nuclee. De asemeni și nucleele sînt în continuă mișcare, cu o viteză mult mai mică decît cea a electronilor (fie de vibrație în jurul unei poziții de echilibru, fie de rotație în jurul unei axe proprii).

REȚINETI ! Sistemele chimice sînt sisteme dinamice; particulele care le alcătuiesc sînt în continuă mișcare.

P₁S Fie sistemele chimice simple din figura 18.

Explicați de ce probabilitatea de a întîlni electronii este maximă în zona situată de-a lungul axei ce unește atomii constituenți ai sistemelor chimice.

R

M Ce interacții pot fi considerate pentru a rezolva problema P₁ ?

R

Care sînt factorii ce determină mărimea acestor interacții ?

R

Ce factori vor interveni în sistemele reprezentate în figura 18 ?

R

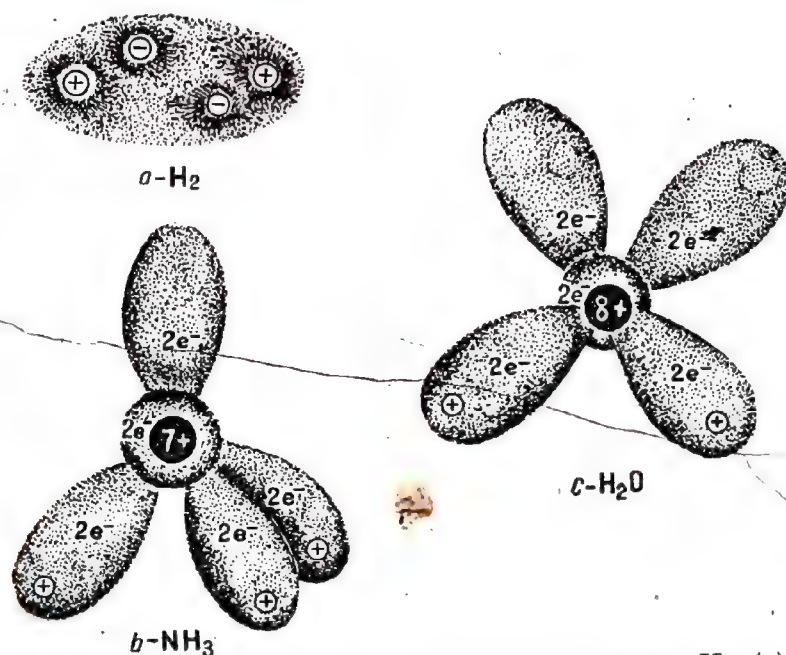


Fig. 18. Structura spațială a sistemelor chimice: H₂ (a), NH₃ (b), H₂O (c). Zonele punctate reprezintă acele zone în care electronii pot exista cu probabilitate maximă, asigurînd astfel stabilitatea sistemului. Prin analogie cu orbitalele atomice putem denumi aceste zone *orbitale moleculare*. Natura acestora fiind similară cu a orbitalelor atomice, va rezulta că fiecare orbitală moleculară poate fi ocupată de maximum doi electroni.

- I Se vor considera în mod simplificat numai interacțiunile electrostatice, definite de relația :

$$F = k \frac{q_1 \cdot q_2}{r_{1,2}^2}$$

(k este o constantă de proporționalitate, q_1 și q_2 sarcinile electrice ale particulelor între care se stabilește interacția, $r_{1,2}$ distanța dintre cele două particule iar F , forța de atracție sau de repulsie, după cum particulele sînt încărcate cu sarcină de semn contrar sau de același semn).
Ce variabile determină valoarea forțelor de atracție sau de respingere ?

R
Care este condiția ca aceste forțe să fie maxime ?

R
Se poate utiliza acest răspuns pentru stabilirea soluției problemei P₁S ?

R
.....

Informații

Exemplele prezentate în problema P₁S, relevă faptul că interacțiunile care se stabilesc între elementele* componente ale unui sistem chimic nu sînt distribuite omogen în toate direcțiile din spațiu ci sînt orientate pe anumite direcții, determinate de poziția relativă a atomilor și ionilor ce constituie sistemul. Acest fapt justifică necesitatea introducerii noțiunii de legătură chimică.

Legătura chimică reprezintă ansamblul interacțiilor stabilite între două elemente ale unui sistem chimic, care asigură în cadrul sistemului dat, stabilitatea relativă, în timp și în spațiu, a subsistemului celor două elemente.

Observații

1. Legătura chimică astfel definită presupune atît interacții atractive, cît și interacții repulsive. Dacă între speciile atomice implicate în sistemul chimic nu ar exista decît forțe de atracție, atunci aceste specii s-ar contopi, formînd o specie nouă, deci sistemele nu ar fi stabile. La fel, în cazul cînd în sistem nu ar fi prezente decît interacții repulsive, acesta nu ar fi stabil. Legea universală a unității contrariilor își găsește deci o confirmare și în acest caz.
2. Definiția dată mai sus are un caracter convențional, simplist. Interacțiunile din interiorul unui sistem chimic sînt într-o strînsă interdependență; perturbarea locală a legăturii dintre doi atomi determină perturbarea într-o măsură mai mică sau mai mare a tuturor celorlalte interacții din sistem. Aceste perturbații se pot determina prin măsurători experimentale. Se modifică distanțele internucleare, modul de distribuție a electronilor în sistemul perturbat etc. Utilizarea legăturilor chimice simplifică mult posibilitatea de a interpreta și reprezenta structura sistemelor chimice, dar în același timp, oferind un model simplificat al acestor sisteme, poate constitui și sursa înțelegerii greșite a fenomenelor chimice.

* Prin elemente, în general, se denumesc componentele unui sistem. Pentru un sistem chimic nu se poate face o distincție între element component sau atom (ion) component, deci cele două noțiuni au în general același sens.

P₂S Cîte legături chimice există în fiecare dintre sistemele date în figura 18?
 R

Cîți electroni participă la aceste legături chimice?

R
 Scrieți sistemele date reprezentînd atomii prin simbolurile corespunzătoare și, printr-o liniuță, fiecare pereche de electroni ce determină legătura chimică, de exemplu: H—H.

R
 Reprezentarea simbolică dată relevă structura moleculelor? În ce măsură?

R

M Indicați perechile de elemente chimice care interacționează între ele în sistemele din figura 18.

R

Scrieți structura electronică a acestor elemente.

R

Cîți electroni se află pe nivelul exterior?

R

Cum vor fi distribuiți acești electroni în legăturile chimice la care participă fiecare atom? Figurați atomii prin simbolurile chimice corespunzătoare iar electronii prin puncte.

R

Înlocuiți fiecare pereche de electroni ce determină o legătură chimică printr-o liniuță și scrieți formulele obținute.

R

Ce informații cuprinde o reprezentare simbolică de acest tip?

R

I Alegeți în fiecare din următoarele grupuri de soluții pe cele corecte

(A) În molecula de :



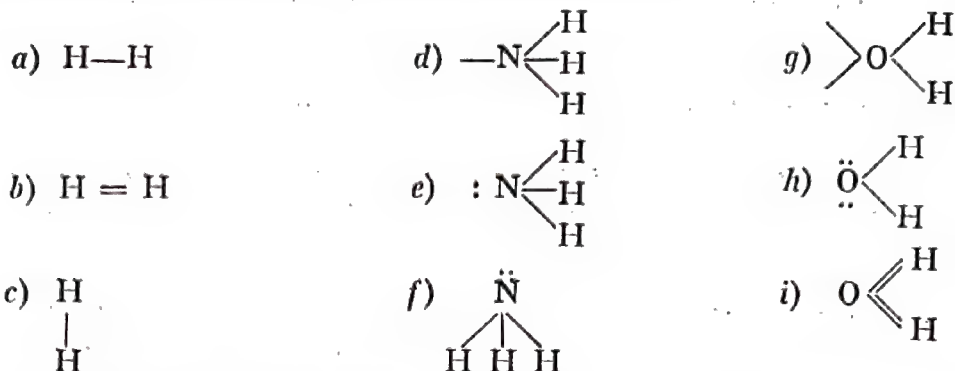
există

- | | | |
|--|---|---|
| a) o legătură chimică de un electron; | d) trei legături chimice de un electron; | g) două legături chimice de un electron; |
| b) o legătură chimică de doi electroni; | e) patru legături chimice de doi electroni; | h) două legături chimice de doi electroni; |
| c) două legături chimice de doi electroni; | f) trei legături chimice de doi electroni; | i) patru legături chimice de doi electroni; |

(B) Pentru moleculele :



se pot propune următoarele reprezentări simbolice :



Informații

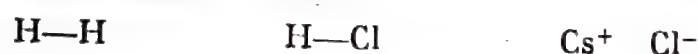
Fiecare atom are o anumită afinitate pentru electronii aflați în vecinătatea sa. Unii atomi atrag mai puternic electronii, alții mai slab. Această proprietate a elementelor chimice se numește *electronegativitate*. Cu cât electronegativitatea unui atom este mai mare, cu atât acesta va atrage mai puternic electronii. Dacă se consideră, arbitrar electronegativitatea unui element, de exemplu Li, ca fiind 1, se pot determina, pe baza unor măsurători experimentale, electronegativitățile celorlalte elemente (v. tabelul 3).

Tabelul 3

ELECTRONEGATIVITĂȚILE ELEMENTELOR CHIMICE (după Pauling)

												H 2,1					
Li 1,0	Be 1,5												B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2												Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,9	Cu 1,9	Zn 1,6		Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7		In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
Cs 0,7	Ba 0,9	La 1,0	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9		Tl 1,8	Pb 1,9	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2
Fr 0,7	Ra 0,9	Ac 1,1															

P₃S Pe baza diferențelor de electronegativitate dintre elementele componente, să se explice deosebiriile și asemănările caracteristice următoarelor sisteme chimice :

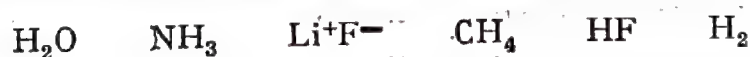


R

- M** Ce consecințe decurg din faptul că între elementele chimice din sistemele indicate există sau nu o diferență de electronegativitate?
R
 În ce mod se va reflecta aceasta în proprietățile sistemelor date?
R
I Folosind valorile din tabelul 3, calculați diferența dintre electronegativitățile elementelor din sistemele indicate.
R
 Cum variază această diferență în seria dată?
R
 Este posibil ca această diferență să determine formarea unui sistem polar?
R
 Ce proprietăți ale sistemelor H_2 , HCl și $CsCl$ cunoașteți?
R
 Care dintre aceste proprietăți se pot explica pe baza diferențelor de electronegativitate dintre elementele componente?
R
 Explicați, de exemplu, cum variază solubilitatea în apă a sistemelor de mai sus, și corelați această proprietate cu polaritatea sistemului (v. definiția unui sistem polar la pag. 39).
R

T₁ Citiți cu atenție *regula gazelor inerte* prezentată mai jos: Elementele chimice tind ca, în sistemele pe care le formează, să-și realizeze un strat exterior de doi sau opt electroni, asemănător cu gazele inerte apropiate din sistemul periodic.

Această regulă explică inerția chimică deosebită a gazelor rare. Arătați în ce mod se verifică această regulă pentru următoarele sisteme chimice:



Se poate stabili o corelație între această regulă și formarea legăturilor chimice? Stabiliți o explicație a acestei reguli.

Cunoașteți exemple în care regula gazelor inerte nu se poate aplica? Dacă nu, prin ce modalitate ați putea găsi astfel de exemple în cel mai scurt timp?

T₂ Legăturile chimice se pot clasifica după numărul electronilor care le determină în modul următor:

Tabelul 4

TIPURI DE LEGĂTURI CHIMICE

Tipul legăturii	Numărul perechilor de electroni	Exemple
Simplă	1	$H-H$, $H-F$
Dublă	2	$O=C=O$
Triplă	3	$C \equiv N$
Quadruplă	4	$[Cl_4Re \equiv ReCl_4]^{2-}$

Care este numărul maxim de legături chimice la care poate participa un atom de carbon?

T_3 Cite orbitale moleculare necesită o legătură chimică formată din trei electroni?

R_1 Probabilitatea de a întâlni electronii este maximă în zona situată de-a lungul axei ce unește atomii constituenți ai sistemelor chimice, deoarece forțele de atracție sînt maxime în această zonă.

R_2 Soluții corecte: I A b), f), h) și B a), c), e), f), h).

R_3 H—H
 sistem nepolar

H—Cl
 sistem polar

Cs⁺ Cl⁻
 sistem ionic

În toate cele trei sisteme esența legăturii chimice este aceeași: interacțiunile atractive nucleu-electroni compensează interacțiunile repulsive nucleu-nucleu,

electroni-electroni. Datorită diferenței de electronegativitate apar însă unele particularități; în molecula de H₂ probabilitatea maximă de existență a electronilor ce asigură legătura este la mijlocul distanței dintre cele două nuclee, iar în sistemul H—Cl și CsCl această zonă, caracterizată de o densitate maximă de sarcină, se deplasează spre atomul mai electronegativ, deplasarea fiind foarte accentuată la CsCl. Ca urmare a acestui fapt, ionii Cs⁺ și Cl⁻ pot interacționa cu un număr mare de ioni similari, formînd cristale ionice (acestea constituind forma de existență în stare liberă a CsCl, v. fig. 19).

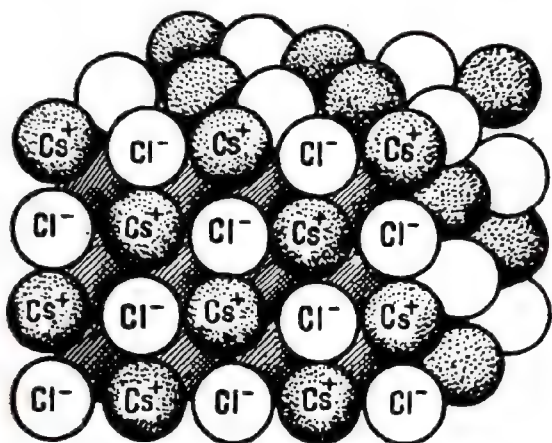


Fig. 19

R_{T2} Patru legături chimice.

R_{T3} Minimum două orbitale și maximum trei.

Autoverificare — secvența 4

	P ₁	P ₂	P ₃
timp	12 min	20 min	8 min
S	3	4	3
M	2	3	2
I	1,5	2	1,5
N =			
7 ≤ N ≤ 10	Foarte bine ; continuați cu secvența 5		
5 ≤ N < 7	Rețineți principalele noțiuni definite în această secvență ; continuați cu secvența 5		
3 ≤ N < 5	Reluați secvența 4		
0 ≤ N < 3	Reluați lucrarea începînd cu secvența 1		

ALTE TIPURI DE INTERACȚII

Informații

Fie o legătură chimică între două elemente A și B, reprezentată simbolic A—B, și un plan P perpendicular pe axa care unește nucleele celor doi atomi, punctul de intersecție fiind situat la mijlocul distanței internucleare (v. fig. 20). Acest plan împarte spațiul în două domenii care cuprind respectiv atomul A și atomul B.

Dacă atomul B este mai electronegativ decât atomul A atunci probabilitatea de a întâlni electronii implicați în legătura A—B în domeniul B este mai mare decât probabilitatea de a întâlni acești electroni în domeniul A.

Se spune în acest caz că legătura A—B este o legătură polară, deoarece în vecinătatea ei se crează un câmp electric orientat de la „polul pozitiv” al legăturii la cel „negativ”, câmp determinat de distribuția neuniformă a electronilor în vecinătatea celor două nuclee.

Caracterul polar al legăturii se reprezintă de obicei printr-o săgeată orientată de la atomul cu electronegativitate mai mică spre atomul cu electronegativitate mai mare (fig. 21) (convenția sensului este preluată din electricitate).

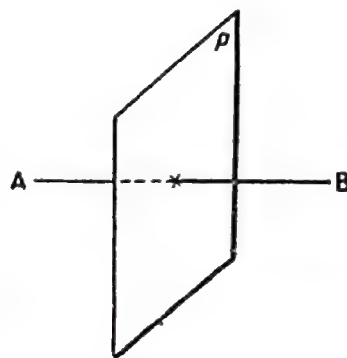


Fig. 20

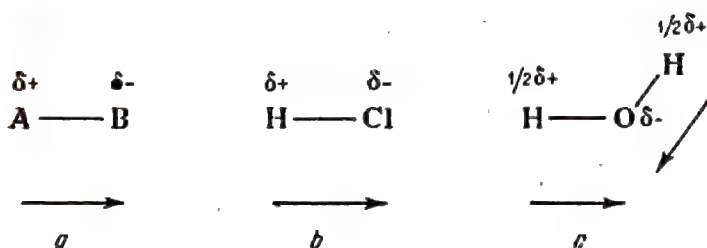


Fig. 21. Reprezentarea uzuală a polarității unei legături:
a — cazul general; b — acidul clorhidric; c — apa.

Parametrul utilizat pentru a reprezenta această proprietate a legăturilor chimice este momentul de dipol, $\vec{\mu}$, un vector a cărui mărime este dată de produsul dintre valoarea sarcinii electrice, e , și distanța la care ar trebui aduse două sarcini elementare de semn opus pentru a determina în vecinătatea lor un câmp electric de aceeași intensitate cu cel determinat de o legătură chimică dată (v. fig. 22 a, b, c).

Observații

1. Într-un sistem cu mai multe legături chimice, momentele de dipol ale acestor legături se compun vectorial, după regulile cunoscute (v. fig. 23). Momentul de dipol rezultat este o caracteristică importantă a sistemelor chimice, mărimea acestuia determinând, alături de alți factori, capacitatea unui sistem de a interacționa.
2. Unitatea de măsură a momentului de dipol, utilizată în mod curent, este debye-ul, notată cu D.
3. Nu uitați nici un moment că sistemele chimice au un caracter dinamic; că particulele care le alcătuiesc sînt într-o

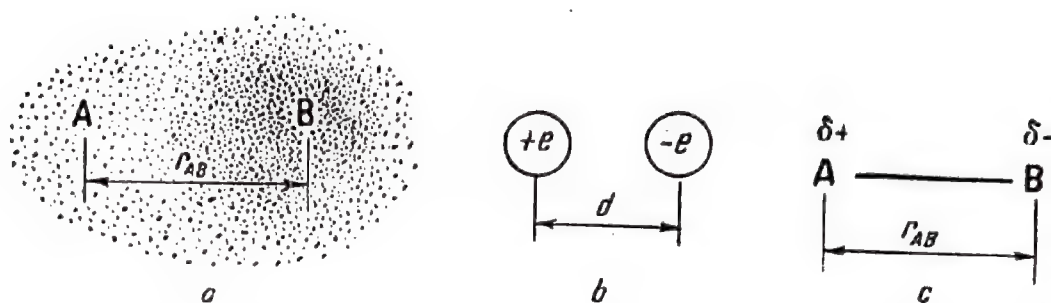


Fig. 22. Mărimea momentului de dipol, dată de $\mu = e \cdot d = \delta \cdot r_{AB}$ ($d \leq r_{AB}$, $\delta \leq e$), este caracteristică a legăturii A—B atunci când distanța d sau sarcina parțială δ se aleg în așa fel încât câmpul creat de unul sau altul dintre modelele prezentate este similar celui creat în vecinătatea legăturii A—B. Din aceste considerații se notează adesea pe formulele de structură ale sistemelor chimice sarcini parțiale δ^+ sau δ^- . Atunci când veți întâlni aceste notații nu uitați că ele reprezintă doar un model simplificat al unei realități mult mai complexe, un mod de a reprezenta un aspect al unui fenomen de o complexitate deosebită: legătura chimică.

a — Starea reală. Probabilitatea de a întâlni electronii legăturii A—B este mai mare în vecinătatea atomului B decât în vecinătatea atomului A. b — Model simplificat. Se consideră două sarcini elementare fixe aflate la o distanță $d < r_{AB}$. c — Model simplificat. Se consideră că pe atomii A și B sînt localizate sarcini spațiale δ^+ , respectiv δ^- , mai mici decât sarcina elementară e .

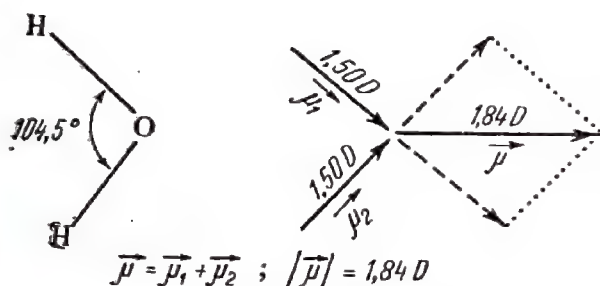


Fig. 23. Compunerea vectorială a momentelor de dipol caracteristice legăturilor H—O din sistemul H_2O . Momentul de dipol al apei are valoarea 1,84 D.

mișcare continuă, într-un câmp de interacție continuu, însă neomogen.

P₁S În figura 24 sînt reprezentate cîteva tipuri de interacții ce presupun energii mai mici decît interacțiile implicate de legătura chimică. Stabiliți originea și natura forțelor ce determină aceste interacții, cît și orientarea liniilor de câmp în fiecare caz.

R

M Se poate explica originea interacțiilor prin proprietățile sistemelor chimice care interacționează?

R
 Dar natura acestora?

R
 În ce caz acest element nu este suficient?

R
 Ce alte aspecte trebuie considerate?

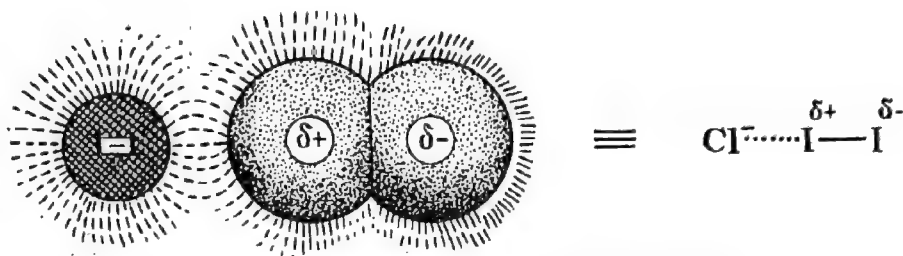
R

I Care dintre interacțiile prezentate se pot explica pe baza diferenței de electronegativitate a elementelor constitutive ale sistemelor chimice?

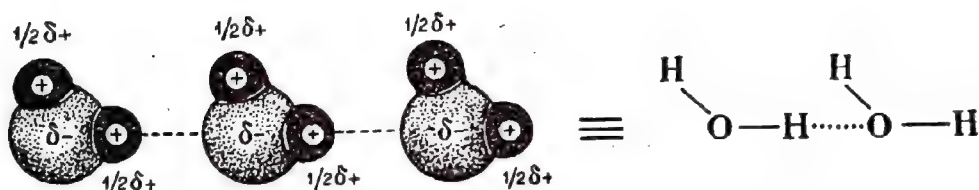
R



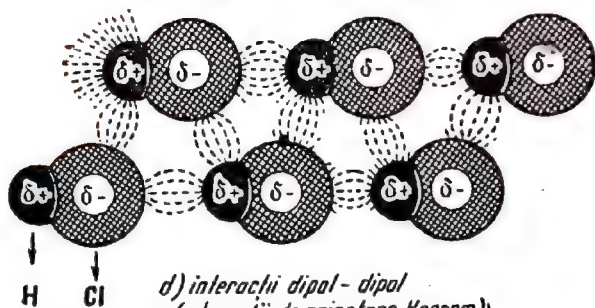
a) interacții ion-dipol



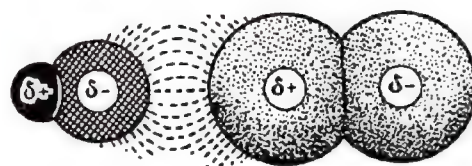
b) interacții ion-dipol indus



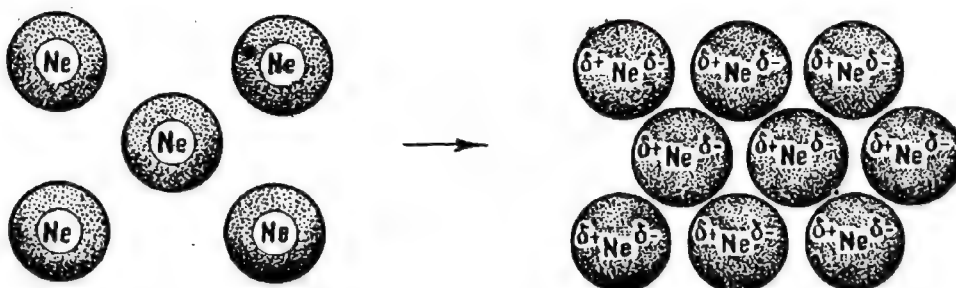
c) interacții de tip : legătură de hidrogen



d) interacții dipol-dipol
(interacții de orientare Heesom))



e) interacții dipol-dipol indus
(interacții de polarizare Debye)



f) interacții dipol momentan-dipol indus
(interacții de dispersie London)

Fig. 24

Ce consecințe are pentru sisteme această diferență de electronegativitate?

R

Se modifică momentul de dipol al unui sistem polar dacă acesta este introdus într-un câmp electric?

R

Dar dacă este introdus în câmpul altui sistem chimic?

R

În ce caz din figura 24 trebuie considerată mișcarea electronilor în sistemele ce interacționează?

R

T₁ Se pot stabili interacții de acest tip în cadrul aceluiași sistem chimic? În ce situație? Pot fi considerate aceste interacții drept componente ale legăturii chimice?

T₂ Sistematizați tipurile de interacții studiate, indicând originea și natura acestora. Indicați și explicați ordinea în care variază energia implicată de aceste interacții.

T₃ Indicați condițiile necesare, interne sau externe, pentru ca un sistem chimic să devină polar.

T₄ Enumerați cinci utilizări posibile ale apei, bazate pe caracterul polar al sistemelor chimice care o alcătuiesc.

R₁ V-R_{T2}

R_{T1} Interacții de tipul celor prezentate se pot stabili în cadrul unui sistem chimic dat, atunci când structura acestui sistem o permite (adică atunci când există posibilitatea unor grupări de atomi de a se apropia în cadrul sistemului dat, conducând astfel la interacții).

Aceste interacții intrasistemice nu pot fi considerate legătură chimică, deoarece nu asigură stabilitatea subsistemului format din elementele ce interacționează, însă pot contribui la stabilizarea sau instabilizarea unor legături chimice.

R_{T2} V. tabelul 5*.

Autoverificare — secvența 5

P ₁	S	M	I
timp 50 min	10	8	5
N = 10	Continuați cu secvența 6.		
N = 8	Analizând problemele cu mai multă seriozitate, puteți obține rezultate foarte bune; continuați cu secvența 6		
N = 5	Revedeți principalele noțiuni însușite în secvența 5 și continuați apoi cu secvența 6		
N = 0	Problema din această secvență solicită doar interpretarea reprezentărilor din figura 24. Cu mai multă încredere în forțele proprii ați fi putut rezolva cu ușurință această sarcină. Reluați secvența cu atenție pentru a vă fixa principalele noțiuni noi introduse aici		

* S-au prezentat numai unele interacții de natură electrică, însă în realitate intervin și alte tipuri de interacții (de exemplu, magnetice).

Nr. crt.	Tipul interacției	Definiție	Natura interacției	Exemple
1	Legătura chimică	Ansamblul interacțiilor stabilite între două elemente ale unui sistem chimic, care asigură, în cadrul sistemului dat, stabilitatea relativă în timp și în spațiu a subsistemului celor două elemente	Forțele de repulsie electrostatică nucleu-nucleu sînt ecranate de electronii plasați în spațiul dintre cele două nuclee; în acest mod forțele de atracție nucleu-electroni stabilizează subsistemul celor două elemente	V. exemplele indicate în secvența 4
2	Interacții ion-ion	Ansamblul interacțiilor (electrice, magnetice) care se stabilesc între doi ioni, aflați la distanțe suficient de mari, astfel încît volumul acestora să poată fi neglijat în raport cu distanța dintre ei	Pot fi interacții: a) repulsive: ioni au sarcini de același fel; b) attractive: ioni au sarcini opuse	Se poate vorbi de interacții electrostatice ion-ion pentru cazurile: a) ioni în fază gazoasă, b) ioni solvatați (în particular hidratați) în soluții de concentrații mici, desigur neglijînd interacțiile cu sistemele chimice ale solven-tului
3	Repulsii inter-electronice	Ansamblul interacțiilor repulsive stabilite între electronii implicați în orbitalele moleculare de legătură și neparticipante	Sînt determinate de forțele repulsive dintre electroni, aceștia fiind caracterizați de sarcini cu același semn; pot determina stabilizarea sau instabilizarea unor legături chimice	În molecula de apă interacțiile repulsive dintre electronii orbitalelor moleculare neparticipante (v. fig. 18,c) determină o creștere a unghiului dintre aceste orbitale, și o micșorare a unghiului HOH
4	Interacții ion-dipol	Ansamblul interacțiilor stabilite între un ion și sistemele chimice polare din vecinătatea sa	Sînt determinate de forțele atractive dintre ion și subsistemul cu sarcină parțială de semn opus al dipolului sau de forțele repulsive dintre ion și subsistemul cu sarcină parțială de același semn al dipolului	Pot fi analizate interacțiile care apar la dizolvarea NaCl în apă: interacții între ioni de sodiu și moleculele de apă orientate cu atomii de oxigen spre ioni; interacții între ioni / de Cl^- și moleculele de apă

Tabelul 5 (continuare)

Nr. crt.	Tipul interacției	Definiție	Natura interacției	Exemple
5	Interacții ion-dipol indus	Ansamblul interacțiilor atractive stabilite între un ion și sistemele chimice nepolare din vecinătatea sa	Sub influența câmpului electric creat de ion, distribuția electronilor în sistemele chimice nepolare aflate în vecinătatea sa se schimbă, formându-se dipoli induși care se păstrează atât timp cât sistemele nepolare rămân în vecinătatea ionului dat	Interacții între ioni Cl^- și moleculele I_2 sau Br_2 ; $\text{Cl}^- \cdots \text{Br}-\text{Br}$, $\text{Cl}^- \cdots \text{I}-\text{I}$ în urma acestor interacții se pot forma noi sisteme chimice: $[\text{Br}_2\text{Cl}]^-$, $[\text{I}_2\text{Cl}]^-$
6	Legătură de hidrogen	Ansamblul interacțiilor stabilite între o grupare purtătoare de hidrogen, δ^- și un acceptor de protoni: B, adică un atom având electroni disponibili (A poate fi: O, F, N iar B: O, F, N, S, Cl)	Spre deosebire de interacțiile dipol-dipol, în acest caz interacțiile se stabilesc între nucleul atomului de hidrogen al grupei purtătoare și electronii neparticipanți ai donorului B; această interacție este de natură electrostatică	Apă, HF, NH_3 lichid, alcoolii, acizii carboxilici etc.
7	Interacții dipol-dipol (interacții de orientare Keesom)	Ansamblul interacțiilor între două sisteme chimice polare, determinate de forțele de atracție ale subsistemelor cu sarcină opusă din cele două sisteme, sau de forțele repulsive între subsistemele cu sarcină de același semn ale sistemelor date	Câmpul electric creat de un dipol determină orientarea dipolilor din vecinătatea sa astfel încât se pot stabili interacții atractive de tipul celor prezentate în figura 12	Interacțiile stabilite în diverși solvenți polari; în cristalele moleculare pe care le formează sistemele polare. Interacțiile stabilite între moleculele de HCl dizolvate în apă și moleculele acesteia (acestea cauzează ionizarea HCl în soluții apoase)

Tabelul 5 (continuare)

Nr. crt.	Tipul interacției	Definiție	Natura interacției	Exemple
8	Interacții dipol-dipol indus (interacții de polarizare Debye)	Ansamblul interacțiilor atractive stabilite între un sistem chimic polar și un sistem chimic nepolar aflat în vecinătatea sa	Sub influența câmpului electric creat de dipol, distribuția electronilor în sistemele chimice nepolare (sau polare), prezente în vecinătatea sa se schimbă formându-se un dipol indus (sau mărindu-se valoarea inițială a momentului de dipol) care poate interacționa cu sistemul cu moment de dipol permanent	Interacții stabilite între CO_2 și H_2O
9	Interacții dipol momentan-dipol indus (interacții de dispersie London)	Ansamblul interacțiilor atractive stabilite între un dipol momentan al unui sistem nepolar și dipolul indus format datorită redistribuției electronilor într-un sistem chimic aflat în câmpul dipolului momentan	Dipolul momentan se poate forma datorită mișcării continue a electronilor într-un sistem chimic; dacă se face o medie a distribuției electronilor din sistem într-un interval de timp, acest sistem apare ca fiind nepolar; pentru fracțiuni de timp foarte mici, electronii se pot găsi numai într-o anumită regiune a sistemului dat, astfel încât acesta capătă caracter momentan polar; acest dipol temporar poate induce un moment de dipol în sistemele din vecinătatea sa	Stabilirea interacțiilor de dispersie London explică posibilitatea de lichefiere a unor gaze formate din sisteme chimice nepolare: CH_4 , CO_2 , H_2 , gaze inerte etc.

Observații: Interacțiile prezentate nu apar izolat, ci se suprapun în majoritatea cazurilor reale.

Interacțiile de orientare (Keesom), de polarizare (Debye) și de dispersie (London) sunt cunoscute în chimie și sub numele de interacții (forțe) van der Waals.

PROPRIETĂȚI ALE SISTEMELOR CHIMICE

Informații.

Stabilitatea unui sistem chimic

Una dintre proprietățile importante ale sistemelor chimice este stabilitatea acestora.

Pe lângă aspectele generale, prezentate în secvența 2, care facilitează înțelegerea calitativă a noțiunii de stabilitate, se prezintă mai jos câteva dintre sensurile acestui termen, folosit curent de chimiști.

1. Un sistem chimic este cu atât mai stabil cu cât energia necesară pentru a descompune acel sistem în elemente componente este mai mare (această energie este numită energie de atomizare).

2. Stabilitatea unui sistem chimic se apreciază uneori după temperatura de descompunere a sistemului respectiv în alte sisteme chimice mai simple. Cu cât un sistem chimic se descompune la o temperatură mai ridicată, cu atât stabilitatea acestuia este mai mare.

3. Prin stabilitate se poate înțelege și inerția unui sistem chimic în raport cu un reactant sau altul.

Considerându-se o serie de sisteme chimice: S_1, S_2, \dots, S_N și un reactant R (R este tot un sistem chimic), cu care acestea pot interacționa după o transformare de tipul:



se va considera mai stabil acel sistem S_i pentru care sînt necesare condiții mai energice de reacție (temperatură mare, presiune ridicată, catalizatori activi etc.).

* * *

Sensurile uzuale ale noțiunii de stabilitate nu se opresc aici; alte semnificații ale stabilității chimice se vor întîlni pe parcursul lucrării.

Reactivitate chimică

Se poate defini calitativ reactivitatea chimică drept capacitatea sistemelor chimice de a se transforma în urma interacției cu alte sisteme.

Remarcați deci că reactivitatea este o noțiune cu sens opus față de noțiunea de stabilitate chimică. Cu cât un sistem chimic este mai stabil, cu atât reactivitatea acestuia este mai mică.

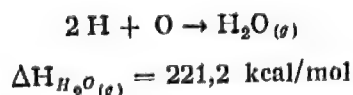
Energie de formare din atomi

La formarea unui sistem chimic dintr-un ansamblu de atomi aflați la o distanță mare între ei, se eliberează întotdeauna energie, denumită *energie de formare din atomi*.

Această energie se raportează la un mol de substanță (deci la un ansamblu de $N = 6,025 \cdot 10^{23}$ sisteme chimice) și, convențional, i se atribuie semnul — (minus).

În mod uzual, energia de formare din atomi se notează cu ΔH și se exprimă în kcal/mol.

Exemplu :



Energia de formare din atomi este egală și de semn contrar cu energia de atomizare.

Se consideră, desigur în mod aproximativ, că energia de formare se poate exprima ca o sumă a energiilor implicate în legăturile chimice dintre elementele componente (revedeți și discuția asupra caracterului convențional al legăturilor chimice).

Definind energia unei legături A—B ca fiind energia eliberată în procesul ipotetic :



se observă că prin însumarea energiilor de legătură din sistem se va obține energia de formare a sistemului dat din atomi.

Pentru aceeași legătură chimică, de exemplu O—H, există însă diferențieri în raport cu sistemul chimic în care este implicată aceasta.

Între legătura O—H din apă (H_2O), alcool metilic (CH_3-OH), hidroxidul de sodiu (Na^+OH^-) și acidul azotic ($H-O-NO_2$) există diferite deosebiri privitoare la lungimea legăturii, polaritatea ei etc., care determină și valori diferite ale energiei de legătură. Aceste deosebiri sînt determinate de specificul sistemelor chimice în care este implicat subsistemul celor două elemente O și H. Cum vecinătatea atomului de oxigen diferă în sistemele enumerate, acest fapt va influența caracteristicile legăturii O—H.

Din această cauză, valorile energiilor de legătură prezentate în tabelul 6, valori calculate pe baza energiilor de formare din atomi, reprezintă valori medii, utilizabile pentru un calcul calitativ.

P₁S Determinați modul în care variază polaritatea legăturilor E—H pentru sistemele chimice de mai jos (prin E s-a notat unul din elementele : Li, Be, ... S, Cl) :

LiH	BeH ₂	(BH ₃)	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF
NaH	MgH ₂	AlH ₃	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl

R

.

.

În ce mod credeți că va fi influențată stabilitatea legăturilor E—H de diferența de electronegativitate dintre elementele implicate în acestea ?

R

Verificați răspunsul dat prin consultarea energiilor de legătură din tabelul 6.

Ce reguli generale puteți formula pe baza acestei probleme ?

R

.

.

ENERGII DE LEGĂTURĂ

Legătura	Energia (kcal/mol)	Legătura	Energia (kcal/mol)
C-H	-99	O-F	-44
C-C	-83	Si-H	-81
C=C	-147	Si-Si	-43
C≡C	-194	Si-C	-68
C-O	-84	Si-O	-89
C=O	-170	Si-F	-128
C-N	-70	Si-Cl	-66
C=N	-147	Si-Br	-73
C≡N	-210	Si-I	-51
C-F	-105	F-F	-38
C-Cl	-79	Cl-Cl	-58
C-Br	-66	Br-Br	-46
C-I	-56	I-I	-36
C-S	-62	H-F	-135
C=S	-114	H-Cl	-103
N-H	-93	H-Br	-87
N=N	-100	H-I	-71
N-O	-53	H-H	-104
N=O	-145	P-H	-77
N-N	-38	P-P	-48
O-H	-111	S-H	-83
O-O	-33	S-S	-54

M Revedeți informațiile date în secvența 5. Care este cauza polarității legăturilor chimice?

R
Se poate exprima cantitativ această cauză? Cum?

R

I Determinați diferența de electronegativitate între elementele E și H pentru fiecare dintre legăturile implicate în sistemele din problema P₁S (folosiți pentru aceasta valorile din tabelul 3).

R
.....
.....

Aranjați aceste legături în ordinea creșterii acestor diferențe de electronegativitate.

R
.....

Scrieți în dreptul fiecărei legături valorile diferențelor de electronegativitate între elementele implicate, iar pentru legăturile prezentate în tabelul 6 scrieți și energia de legătură.

Pentru simplitate, treceți aceste date într-un tabel de forma :

Legătura E—H	Diferența de electronegativitate între elementele E și H	Energia de legătură kcal/mol
Li—H	—1,1	

Diferența de electronegativitate între E și H crește.

Energia de legătură
 Numărul atomic Z_E
 Volumul atomic al lui E
 Polaritatea legăturilor E—H

Completați spațiile punctate din expresiile de mai sus cu unul dintre cuvintele : „crește” sau „scade”, astfel încît să se respecte sensul indicat de săgeată (ordinea de aranjare a legăturilor E—H fiind determinată de variația diferenței de electronegativitate).

Reveniți la problema P_1S și verificați dacă ați răspuns la toate întrebările indicate. Comparați apoi răspunsul dvs, cu soluția R_1 .

REȚINEȚI ! Încercați întotdeauna să stabiliți corelații (legături, influențe reciproce etc.) între diversele aspecte ale unei probleme, ale unui fenomen, între diferite informații. Stabiliți pentru fiecare fenomen întâlnit factorii care îl determină; încercați să izolați cauzele de condiții; să identificați efectele diferitelor cauze și aplicațiile posibile ale fenomenelor.

NU UITAȚI !

Capacitatea intelectuală a unei persoane nu se apreciază numai după posibilitatea de a memora fapte, definiții, principii etc., ci este rezultanta unui ansamblu de operații : memorie, interpretare (corelarea faptelor, descoperirea relațiilor, comparații, generalizări), aplicare (transferul cunoștințelor în situații noi), analiză (stabilirea cauzelor și condițiilor, inducție, deducție), sinteză (reorganizarea faptelor într-o manieră nouă, selectarea esențialului, imaginație, originalitate, creativitate), evaluare (stabilirea criteriilor, judecarea, stabilirea de implicații), decizie (capacitatea de a lua hotărîri pe baza unor informații de care se dispune).

Căutați să vă antrenați continuu, fără a uita nici unul dintre aceste elemente.

Un timp foarte prețios, pe care nu trebuie să-l pierdeți, este cel petrecut în școală

P_2S Explicați, pe baza exemplelor date în figura 25, de ce stabilitatea unor sisteme chimice similare variază mult în grupe.

R

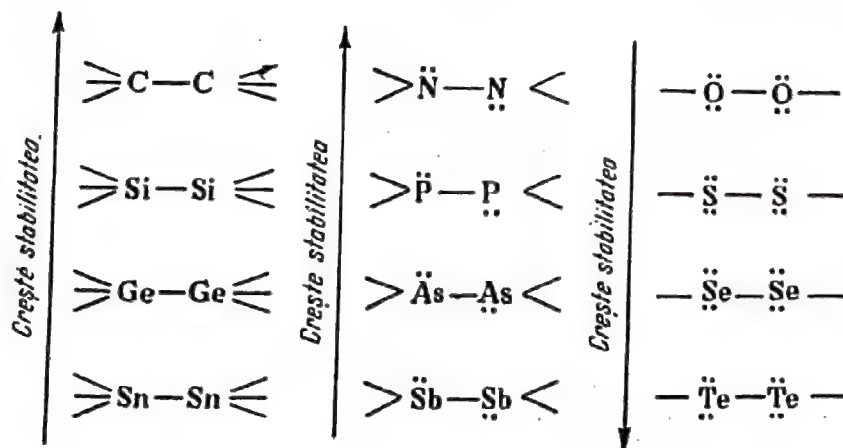


Fig. 25

M Pentru rezolvarea problemei este necesară stabilirea prealabilă a factorilor care determină aceste variații, cât și a modului de acțiune al acestora.

I Considerați pentru rezolvarea problemei următorii factori:

- energiile de legătură (v. tabelul 6).
- repulsiile între electronii neparticipanți la legăturile chimice;
- volumul atomilor;
- diferența de electronegativitate între elementele componente;
- relațiile spațiale dintre elemente;
- valoarea numărului atomic Z ;
- structura electronică a elementelor implicate în sistemele date, etc.;

Care dintre acești factori sînt necesari și suficienți pentru o explicație calitativă a stabilității sistemelor prezentate în figura 25?

R

P₃S Sistemele chimice care au aceeași formulă moleculară*, adică au în componența lor un număr egal de atomi de aceeași natură, însă au structuri diferite, se numesc *sisteme izomere*.
Determinați asemănările și deosebirile între perechile de sisteme izomere A și B din tabelul 7.

Tabelul 7

A	B
$\text{H}-\ddot{\text{S}}-\text{C}\equiv\text{N:}$	$\text{H}-\ddot{\text{N}}=\text{C}=\ddot{\text{S}}$
$\text{CH}_3-\ddot{\text{O}}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\ddot{\text{O}}\text{H}$
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \text{ — } \text{CH}_2 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{:Cl:} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{:Cl:} \end{array}$

M Sistemele chimice indicate se pot analiza atît prin structura lor cît și prin posibilitățile acestor sisteme de a interacționa cu altele (deci prin proprietăți). Vor exista deosebiri între proprietățile acestor sisteme? De ce?

R
Indicați caracteristicile structurale identice și diferite pentru fiecare dintre perechile de sisteme A și B.

R
.
.

* Definind în modul indicat în secvența 1 noțiunea de sistem chimic ar rezulta în mod firesc, necesitatea introducerii noțiunilor: formulă sistemică, masă sistemică.
Nu trebuie să pierdem din vedere că deși se utilizează noțiunea de masă moleculară pentru Na^+Cl^- sau alte sisteme ionice, aceste sisteme nu sînt molecule. Cum însă, termenii de *formulă moleculară*, respectiv *masă moleculară*, sînt bine încetățeniți în chimie, și cum în această lucrare cele mai multe referiri se fac la molecule (molecula privită ca un tip particular de sistem chimic) se vor utiliza totuși noțiunile clasice.

Calculați pentru fiecare dintre sistemele date în tabel energiile de formare. Ce concluzii se obțin cu aceste valori?

R
.
.

I Scrieți pentru sistemele de tip A și B formulele moleculare, adică formulele care să indice numărul și natura atomilor din molecule, fără a indica relațiile lor spațiale sau elementele ce pot interacționa (exemplu: formula moleculară a apei este H_2O).

R
Diferă aceste formule între ele pentru fiecare dintre sistemele A și B?

R
Dar relațiile spațiale între elementele componente?

R
Sînt identice interacțiile între elemente în cele două sisteme din cadrul unei perechi A, B?

R
Pentru calculul energiei de formare din atomi, nu uitați că aceasta este dată de suma energiilor de legătură ale unui sistem dat.

R

T₁ Stabiliți ce număr de formule structurale corespund formulei moleculare C_3H_8 .

T₂ Cunoscînd definiția sistemelor izomere, cum veți defini o reacție de izomerizare?

T₃ Indicați cinci exemple din diferite domenii analoge izomeriei chimice.

T₄ Formulați o definiție generală a noțiunii de proprietate. Pentru aceasta definiți mai întîi noțiunile particulare: proprietate chimică, proprietate a unui sistem biologic, proprietate a unui sistem de gîndire etc.

T₅ Scrieți un mic rezumat care să cuprindă principalele informații prezentate în secvențele 1—6. Ce criterii veți folosi pentru selectarea informațiilor esențiale din aceste secvențe?

R₁ Polaritatea legăturilor E—H crește în perioade odată cu deplasarea de la stînga la dreapta (v. și tabelul 8), variație determinată de creșterea diferenței de electronegativitate între elementele E și H. Cu unele excepții, creșterea diferenței de electronegativitate între elemente este însoțită de o creștere a energiei legăturii; în același timp polaritatea mare a unui sistem determină creșterea reactivității acestuia.

| R₂ V. tabelul 9.

R₃ Sistemele date (A și B) au aceeași formulă moleculară, adică au în componența lor un număr egal de atomi de aceeași natură, însă au structuri diferite; diferă relațiile spațiale și interacțiile dintre elemente. Structura diferită determină și explică în același timp proprietățile diferite ale sistemelor de tip A și B.

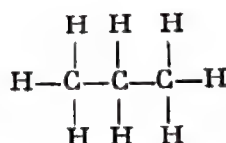
Tabelul 8

Legătura E—H		Diferența de electronegativitate între elementele E și H $\Delta\zeta = \zeta_E - \zeta_H$		Energia de legătură (kcal/mol)
E este un element din perioada 1	Li—H	Diferența de electronegativitate crește ↓	-1,1	
	Be—H		-0,6	
	B—H		-0,1	
	C—H		+0,4	-99
	N—H		+0,9	-93
	O—H		+1,4	-111
	F—H		+1,9	-135
E este un element din perioada 2	Na—H	Diferența de electronegativitate crește ↓	-1,2	
	Mg—H		-0,9	
	Al—H		-0,6	
	Si—H		-0,3	-81
	P—H		0	-77
	S—H		+0,4	-83
	Cl—H		+0,9	-103

Tabelul 9

Factorii care intervin	Efectul determinat
Repulsiile interelectronice	Instabilizează sistemele formate de elemente din grupa a VI-a, cu atât mai mult cu cât volumul elementelor implicate este mai mic
Volumul atomic	Creșterea volumului elementelor implicate în legăturile chimice determină descreșterea stabilității acestor legături

R_{T1} O singură formulă :



R_{T2} Transformarea unui sistem izomer în altul.

- REȚINEȚI !** Stabilitatea sistemelor chimice (prin urmare și reactivitatea lor) este determinată, printre altele, de următorii factori :
- diferența de electronegativitate între elementele chimice care formează legăturile din sistem ;
 - volumul atomilor (sau raza atomică) ;
 - gradul de ecranare al nucleelor de către electroni ;
 - relațiile spațiale dintre elemente care determină mărimea repulsiilor interelectronice ;
 - momentul de dipol al sistemului ;
 - polarizabilitatea legăturilor din sistem ; etc.

Autoverificare — secvența 6

	P_1	P_2	P_3
timp	20 min	20 min	10 min
S	4	4	2
M	3	3	1,5
I	2	2	1
N =			
$7 \leq N \leq 10$	Foarte bine ; continuați cu secvența 7		
$5 \leq N < 7$	Repetati principalele noțiuni însușite anterior ; continuați apoi cu secvența 7		
$0 \leq N < 5$	Reluați secvența 6		

SECVENȚA 7

LOCUL CHIMIEI ORGANICE ÎN CADRUL ȘTIINȚEI CHIMICE

Informații

Numărul sistemelor chimice posibile, formate din atomi de carbon și hidrogen (hidrocarburi), cât și al sistemelor derivate de la acestea (în care unul sau mai mulți atomi de hidrogen sînt înlocuiți cu alți atomi sau grupuri de atomi) este foarte mare ; pînă în prezent sînt cunoscute circa 4 000 000 de sisteme.

Datorită numărului mare al sistemelor de acest tip, a faptului că acestea au unele proprietăți comune și totodată pentru că o mare parte dintre sistemele definite mai sus intră în alcătuirea organismelor vegetale și animale, aceste sisteme se studiază separat în cadrul chimiei organice.

P₁S Formulați, pe baza acestor informații, o definiție a chimiei organice.

R

- M** Definiția unei noțiuni presupune dezvăluirea aspectelor necesare din conținutul ei și, în același timp, a însușirilor necesare ale clasei de elemente care se reflectă în sfera ei. Atunci când noțiunea care se definește este element sau parte a unei clase ale cărei însușiri specifice au fost definite, este suficient să indicăm, pe lângă elementele specifice, noțiunea care reprezintă genul cel mai apropiat (genul proxim), fiindcă acesta definește implicit însușirile generale ale elementelor componente.
- I** Demonstrați corectitudinea sau incorectitudinea definițiilor de mai jos.

Chimia organică este :

- 1 — o știință a naturii care studiază sistemele chimice organice ;
- 2 — o ramură a chimiei care studiază hidrocarburile și derivații lor ;
- 3 — un capitol al chimiei ;
- 4 — un subdomeniu al chimiei care se ocupă cu studiul sistemelor chimice ce conțin, pe lângă alte elemente, și carbon.

Informații

Chimia este împărțită în diverse ramuri, dintre care vom indica (v. și fig. 26) următoarele :

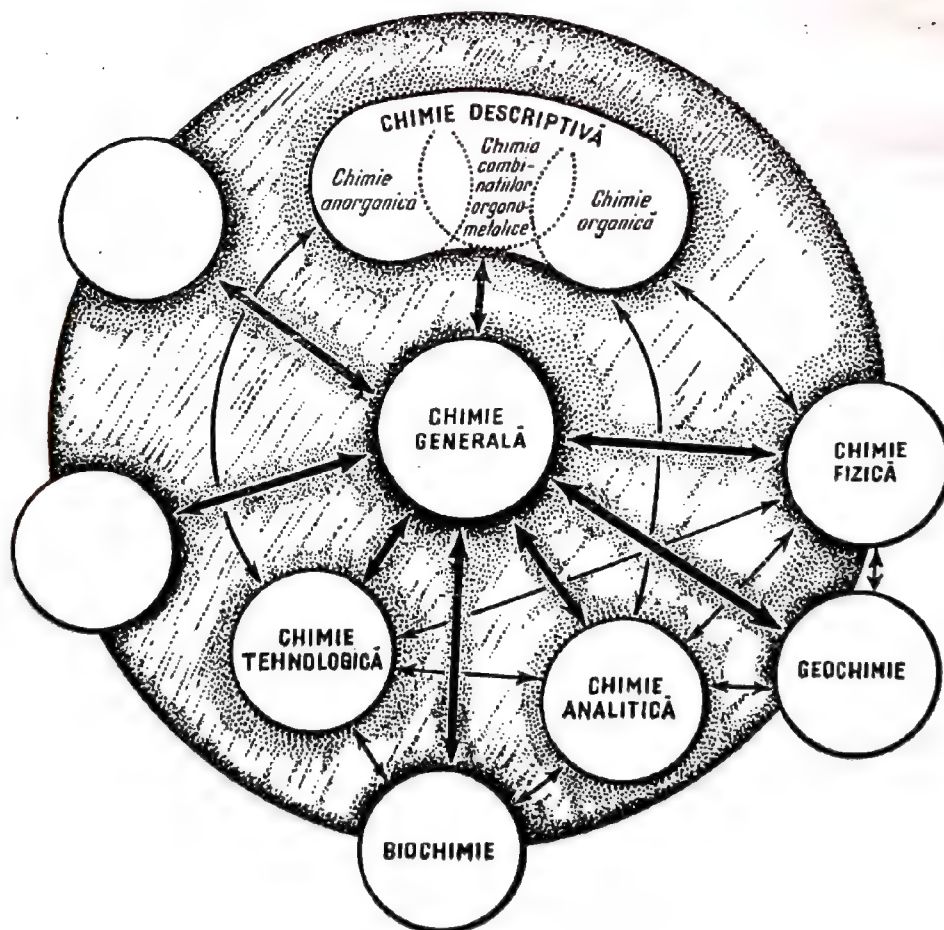


Fig. 26

Chimia generală studiază problemele fundamentale ale chimiei, aspecte legate de caracteristicile comune ale tuturor sistemelor chimice, raportul dintre diversele metode de studiu în chimie, relațiile dintre chimie și alte științe.

*Chimia organică** studiază hidrocarburile și derivații lor (cu alte cuvinte, chimia organică se ocupă cu studiul sistemelor chimice formate din carbon și hidrogen și a sistemelor derivate de la acestea).

*Chimia anorganică** studiază sistemele chimice ale tuturor elementelor sistemului periodic, exceptând acele sisteme care intră în obiectul de studiu al chimiei organice.

*Chimia combinațiilor organometalice** studiază sistemele chimice mixte, formate atât din subsisteme organice, cât și din subsisteme anorganice**.

Chimia analitică studiază metodele de determinare a sistemelor chimice care alcătuiesc substanțele sau amestecurile de substanțe (revedeți diferențierea dintre sistem chimic și substanță chimică).

Chimia tehnologică se ocupă cu studiul operațiilor și procedeele necesare pentru sinteza sau prelucrarea industrială a substanțelor chimice.

Totodată există un număr mare de științe care studiază relațiile dintre sistemele chimice și sisteme de altă natură, de exemplu biochimia, chimia fizică***, geochimia etc.

P₂S Explicați natura interdependențelor dintre diversele ramuri ale chimiei, cât și dintre aceste ramuri și alte științe interdisciplinare prezentate.

R

M Există posibilitatea ca generalizările teoretice, concluziile obținute într-una din aceste științe să fie aplicate în celelalte ?

R

Care dintre științele indicate se completează reciproc ?

R

Care dintre acestea au un rol determinant asupra celorlalte ?

R

Indicați, dintre științele prezentate, pe cele care se dezvoltă în urma sintetizării rezultatelor obținute în toate celelalte și care, prin aceste

* Chimia organică, anorganică și chimia combinațiilor organometalice alcătuiesc împreună chimia descriptivă, al cărei obiect de studiu îl constituie sistemele chimice sub aspectele : structură, obținere, proprietăți, aplicații.

** Între chimia organică, anorganică și chimia combinațiilor organometalice nu se poate face o diferențiere netă.

*** Din cadrul chimiei fizice s-au desprins treptat o serie de noi științe interdisciplinare : chimia cuantică, termodinamica chimică, cinetica chimică, electrochimia, chimia coloidală etc.

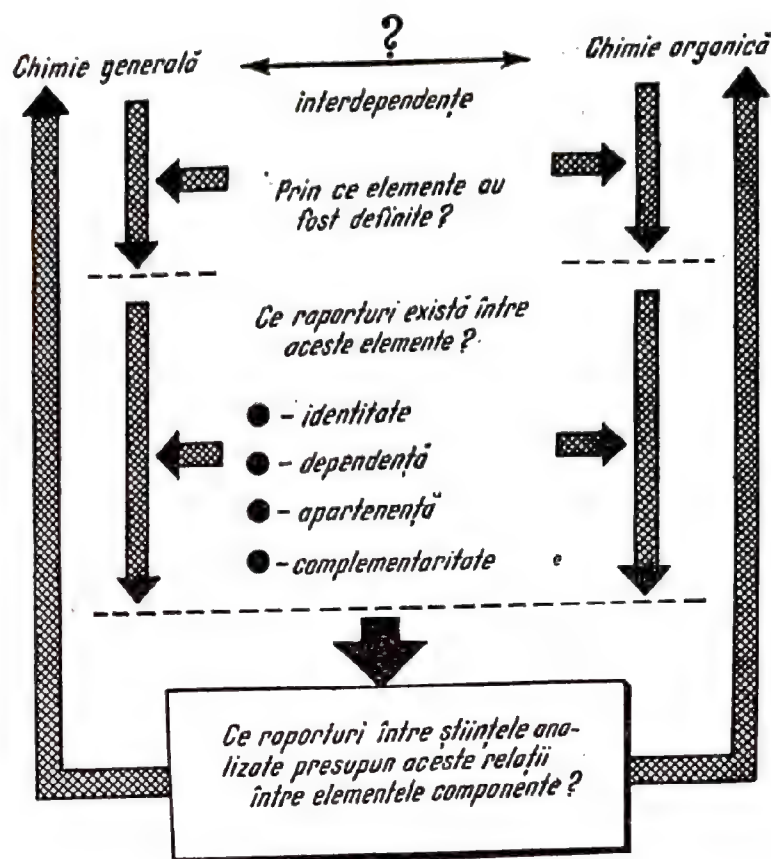


Fig. 27

sinteze, oferă acestora o bază teoretică unitară, care să permită elaborarea unor noi metode specifice de investigare a sistemului chimic.

R

I Analizați toate cazurile posibile prin analogie cu exemplul de mai sus (fig. 27).

Informații

Sursele de substanțe organice pe planeta noastră sînt următoarele: petrolul, gazele naturale, cărbunii de pămînt, plantele, animalele și sinteza chimică organică prin care se pot transforma unele substanțe organice în altele, cît și unele substanțe anorganice în substanțe organice.

Produsele obținute în urma sintezei și prelucrării substanțelor organice au o gamă foarte largă de utilizări: medicamente, coloranți, reactivi în chimia analitică, mase plastice, fire și fibre sintetice, combustibili, dizolvanți, antidăunători, stimulatori, detergenți, auxiliari în diverse industrii.

P₃S Folosind cunoștințele dvs. generale, cît și aceste informații, realizați o schemă care să releve:

- sursa substanțelor organice;
- destinația produselor sale;
- raportul dintre chimia organică fundamentală și chimia organică aplicată (industria chimică organică);

- raportul dintre teorie și experiment, dintre teoretic și aplicativ ;
- necesitatea cercetărilor teoretice și experimentale ;
- creșterea poluării determinată de dezvoltarea chimiei organice și posibilitățile de combatere a acesteia.

M Căutați să vă însușiți o modalitate adecvată de rezolvare a problemelor. Reanalizați problema și separați elementele sale componente : ceea ce este dat și ceea ce trebuie stabilit. Cum se poate realiza schema cerută ? Ce elemente presupune aceasta ? Ce ar trebui să cunoașteți pentru a o putea realiza ? Ce relații există între elementele stabilite ? În ce ordine vor trebui introduse acestea ?

I Folosiți-vă pentru stabilirea și analiza schemei realizate de următoarele întrebări :

Ce se poate utiliza ca sursă de idei ? Se pot include alte utilizări, alte aplicații, alte raporturi ? Schemele anterioare pot oferi analogii ? Ce se va întâmpla dacă se va schimba ordinea elementelor ? Ce i se poate adăuga ? La ce elemente se poate renunța ? Se poate reprezenta un alt aspect ? Schema realizată este unitară, logică, estetică ? Pot fi înlocuite unele părți ? Ce alte procedee de reprezentare pot fi utilizate ? Se poate găsi o altă cale de a realiza schema ?

T₁ Se poate considera ca fiind corectă varianta 3 ca definiție a chimiei organice (**P₁I**) ? Argumentați răspunsul.

T₂ Formulați o definiție generală a științei.

T₃ Ce relații există între știință și artă (asemănări, deosebiri, influențe) ?
Ce rol are chimia în aceste relații ?

R₁ I- (2)

R₂ V. fig. 28

R₃ V. fig. 29

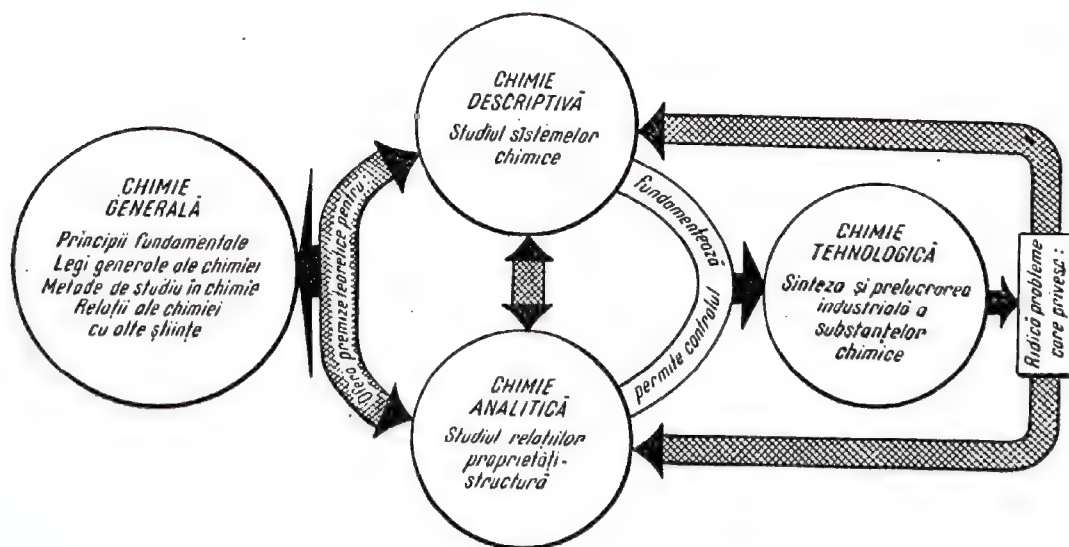


Fig. 28

CHIMIA ORGANICĂ

- (1) — *ansamblul cunoștințelor existente* despre sistemele chimice organice privind : structura, proprietățile, aplicațiile, posibilitățile de sinteză.
- (2) — *cercetarea chimică organică fundamentală* rezolvă probleme de tipul :
 - Ce surse se pot utiliza ?
 - Prin ce transformări se pot obține sisteme chimice noi ?
 - Ce proprietăți au aceste sisteme ?
 - Ce aplicații practice se pot găsi pentru sistemele sintetizate ?



TEHNOLOGIA CHIMICĂ ORGANICĂ

- (1) — *ansamblul cunoștințelor existente* despre operațiile și procesele industriale care permit sinteza substanțelor organice cu aplicații practice.
- (2) — *cercetarea chimică organică aplicată* rezolvă probleme de tipul :
 - Care sînt necesitățile practice ?
 - Care dintre substanțele chimice existente sau posibil a fi sintetizate pot acoperi aceste necesități ?
 - Cum se pot sintetiza aceste substanțe ?
 - Care dintre procesele stabilite sînt aplicabile pe scară industrială ?
 - Ce surse (materii prime) se pot utiliza ?

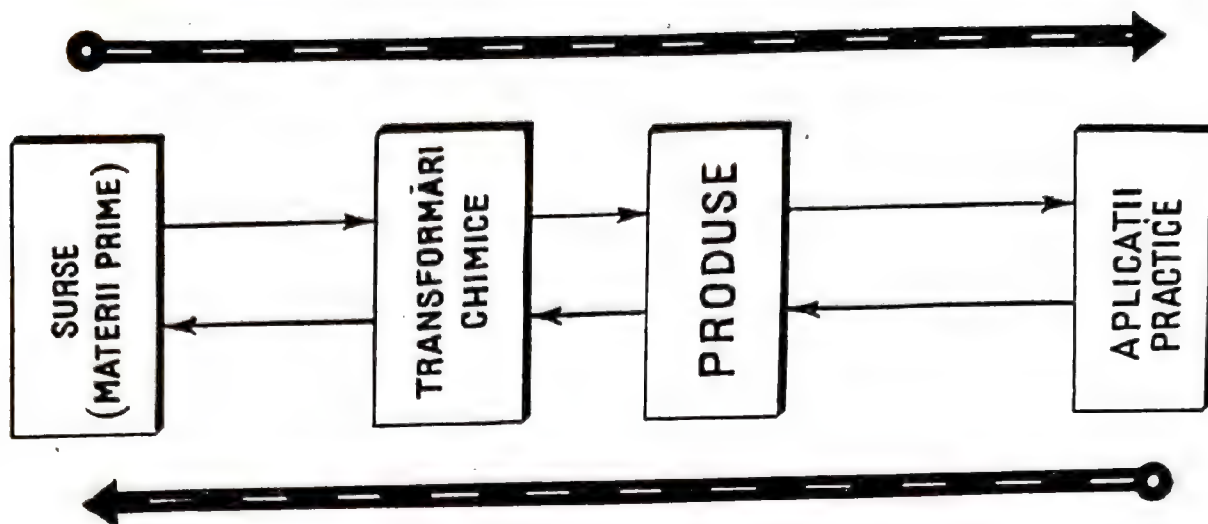


Fig. 29

	P_1	P_2	P_3
timp	10 min	15 min	25 min
S	1,5	3	5,5
M	1	2,5	4
I	0,5	2	3
N =			
$6 \leq N \leq 10$	Cunoștințele dvs. generale sînt bine consolidate ; continuați cu secvența 8.		
$5 \leq N < 6$	Stabiliți care sînt condițiile optime în care puteți învăța cu maximum de randament ; căutați să le asigurați întotdeauna, înainte de a începe să lucrați ; în acest mod veți economisi timp, energie și veți obține rezultate mult mai bune ; continuați cu secvența 8.		
$0 \leq N < 5$	Reluați secvența 7.		

SECVENȚA 8

GENERALITĂȚI DESPRE COMPUȘII ORGANICI

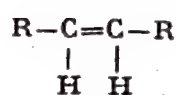
Informații

Legături saturate și nesaturate

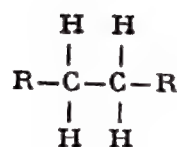
Fie următoarele sisteme chimice :



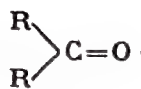
I



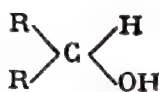
II



III



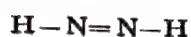
IV



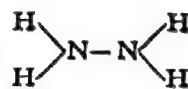
v



VI



VII



VIII

Se observă că în seria de sisteme I, II, III, legăturile carbon-carbon diferă între ele prin numărul de electroni implicați. Legătura triplă (în sistemul I) permite adăugarea la acest sistem a doi sau patru atomi de hidrogen, formându-se o legătură dublă carbon-carbon (în sistemul II), respectiv o legătură simplă carbon-carbon (în sistemul III).

Legătura carbon-carbon din sistemul III nu mai permite adăria a doi atomi de hidrogen. Desigur în locul atomilor de hidrogen, sistemele I și II, IV, VI și VII puteau forma legături suplimentare cu diverși alți atomi. Legăturile chimice de tipul celor prezentate (carbon-carbon în sistemele I și II, carbon-oxygen în sistemul IV, azot-azot în sistemele VI și VII) se numesc *legături nesaturate*, în timp ce legăturile de tipul : carbon-carbon în sistemul III, carbon-oxygen în sistemul V și azot-azot în sistemul VIII se numesc *legături saturate* (la aceste legături nu pot avea loc adăria de alți atomi).

Grupare funcțională

Experiențele efectuate de chimiști au demonstrat că o mare parte dintre proprietățile sistemelor chimice organice sînt determinate de anumite grăpări de atomi, prezente în acele sisteme. Se definește *gruparea funcțională** ca fiind un subsistem al unui sistem chimic, caracterizat de pierderea însușirilor specifice ale atomilor sau grupelor de atomi care îl alcătuiesc ; acest subsistem se comportă relativ independent în interacțiunile sistemului din care face parte cu alte sisteme (v. și fig. 30).

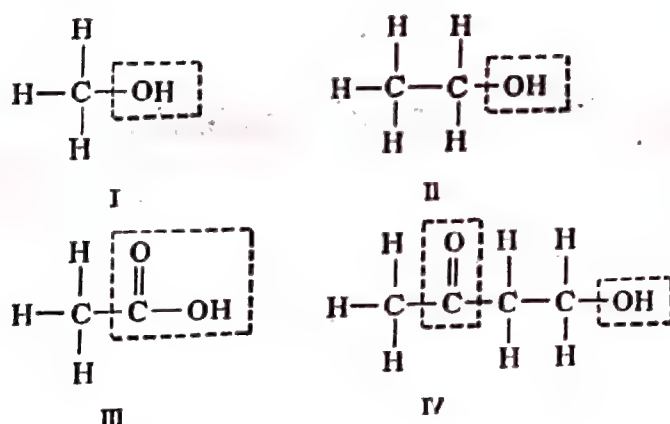


Fig. 30. Grupul de atomi $-\text{OH}$ se comportă ca grupare de atomi relativ independentă în sistemele I, II și IV. În aceste sisteme gruparea $-\text{OH}$ se poate considera *gruparea funcțională*, determinînd, prin interacțiunile la care poate participa, o parte dintre proprietățile sistemelor chimice în care este inclusă. La fel în sistemul IV, gruparea $\text{C}=\text{O}$ are o comportare relativ independentă față de sistemul chimic în care este implicat, constituind o altă grupare funcțională a acestui sistem. În sistemul III, datorită influențelor reciproce (interacțiilor) între grupările $-\text{OH}$ și $\text{C}=\text{O}$, nici una dintre acestea nu mai păstrează proprietățile pe care le avea în sistemele I, II și IV. Aici întîlnim o altă grupare funcțională, notată simplificat $-\text{COOH}$ (gruparea carboxil).

Prezența mai multor grupări funcționale într-un sistem chimic determină o creștere a capacității sistemului dat de a interacționa cu alte sisteme.

* Gruparea funcțională se poate denumi și subsistem funcțional.

Grupare polară

În sistemele chimice există uneori subsisteme de atomi care au un moment de dipol rezultat* mult mai mare decât momentele altor grupări din sistemul respectiv. Aceste grupări sau subsisteme se numesc *grupări polare*. În majoritatea cazurilor grupările funcționale ale sistemelor chimice organice sînt și grupări polare.

P₁S Să se scrie toate structurile teoretic posibile ale hidrocarburilor cu 1, 2, și 3 atomi de carbon în moleculă. Care dintre sistemele scrise sînt izomere?

R

M Folosiți pentru rezolvarea problemei următoarele principii:

1. Separați informațiile date în problemă de întrebările la care trebuie să răspundeți.

2. Stabiliți care dintre solicitările problemei trebuie rezolvate mai întîi.

3. Rezolvați mai întîi cazurile simple și apoi pe cele complexe.

4. Revedeți notițele care cuprind informațiile principale din secvențele anterioare și recitiți pe acelea care vă pot ajuta în rezolvarea problemei.

I Utilizați convenția de reprezentare a legăturilor chimice indicată în secvența 4, problema P₂S. Recitiți, de asemenea, definiția sistemelor chimice izomere, indicată în secvența 6, problema P₃S. Fie sistemul cu un singur atom de carbon. Cîți electroni are atomul de carbon pe ultimul strat?

R
Cîți electroni mai sînt necesari pînă la completarea unei configurații de gaz inert?

R
Ce număr de atomi de hidrogen sînt necesari pentru a completa 8 electroni pe ultimul strat al atomului de carbon?

R
Scrieți formula structurală a sistemului chimic care conține un singur atom de carbon și numărul stabilit de atomi de hidrogen.

R
Cîte legături chimice conține sistemul format în acest mod?

R
În sistemele cu mai mulți atomi de carbon vor exista interacțiuni directe carbon-carbon sau nu?

R
Ce sisteme se obțin dacă atomii de carbon vor interacționa prin legături
a) simple; b) duble; c) triple?

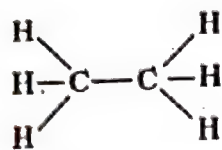
R a)
b)
c)

Care dintre sistemele formulate mai sus sînt izomere?

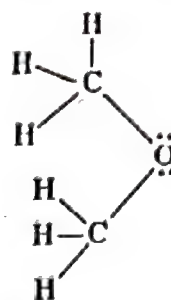
R

* Momentul de dipol al unei grupări de atomi este dat de suma vectorială a momentelor de dipol ce caracterizează legăturile chimice implicate în subsistemul respectiv. O grupare polară determină în general perturbarea celorlalte interacții din sistemul în care face parte. Aceste influențe se transmit mult mai ușor prin legăturile duble și triple decât prin legăturile simple. Reactivitatea nu este deci rezultatul mai multor cauze, ci reprezintă rezultatul interacțiunii dintre aceste cauze, sinteza lor.

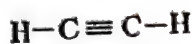
P₂S Stabiliți dintre sistemele indicate mai jos (fig. 31), pe cele care au o reactivitate mai mare. Ce factori pot determina reactivitatea unui sistem chimic?



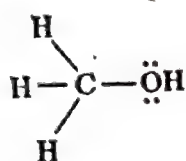
Etan



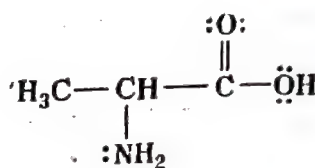
Eter metilic



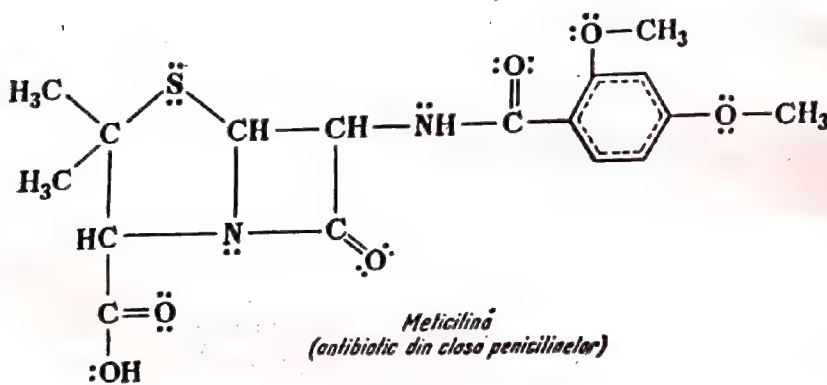
Acetilena



Alcool metilic



Acid 2-amino-propionic



Meticilina
(antibiotic din clasa penicilinelor)

Fig. 31. Exemple de sisteme chimice organice.

M Reactivitatea sistemelor chimice reflectă posibilitatea acestora de a interacționa cu alte sisteme. Ce tipuri de interacții cunoașteți?

R
Ce caracteristici structurale presupune fiecare dintre aceste interacții?

R

Care dintre sistemele indicate au aceste caracteristici?

R

Caracteristicile structurale ce determină interacțiile între sisteme pot fi considerate drept o cauză a reactivității chimice?

R

I Revedeți aspectele referitoare la reactivitate prezentate în secvența 6. Recitiți de asemenea informațiile date la începutul acestei secvențe. Pe baza acestora scrieți principalii factori care pot determina reactivi-

tatea unui sistem chimic și apreciați contribuția acestor factori în cazul sistemelor prezentate în P_2S .

R

P₃S Proprietățile chimice și fizice ale metanului (CH_4) dovedesc că cele patru legături C—H sînt identice. Cum vor fi orientate spațial axele ipotetice care unesc nucleul atomului de carbon cu nucleele atomilor de hidrogen din sistem, astfel încît să se respecte principiul minimei energii? Calculați unghiurile dintre aceste axe ipotetice!

R

M Pe lîngă interacțiile care definesc legătura chimică, în molecula metanului apar și interacțiile repulsive între electronii implicați în cele patru legături C—H cît și interacții repulsive între atomii de hidrogen. Ce consecințe are acest fapt asupra distanțelor hidrogen-hidrogen? Vor fi acestea egale sau diferite?

R
 Dar asupra unghiului HCH?

R

I Care dintre orientările spațiale ale legăturilor C—H (v. figura 32) în molecula metanului respectă principiile fundamentale ale chimiei?

R
 Ce metode geometrice puteți folosi pentru a calcula valoarea unghiului HCH?

R

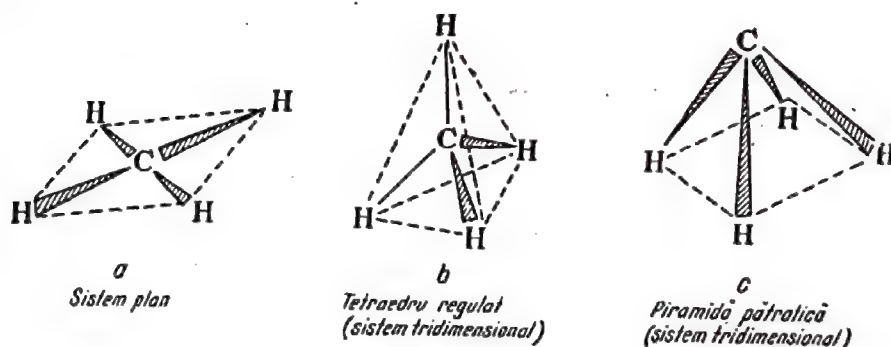
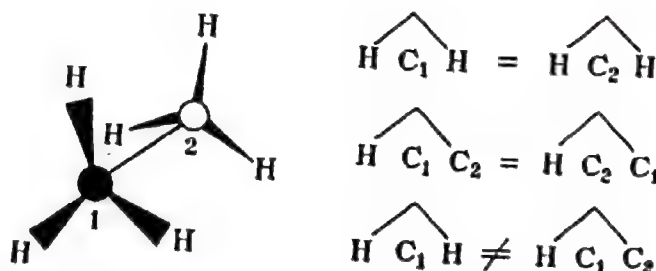


Fig. 32.

Fig. 33. Relații spațiale în sistemul chimic H_3C-CH_3 .



T₁ Pe baza orientării spațiale a legăturilor C—H din metan, indicați modul de orientare spațială a legăturilor chimice din molecula etanului. Unghiurile HCH din acest sistem vor avea valori egale cu cele din molecula metanului? De ce?

T₂ Stabiliți o expresie matematică a gradului de nesaturare al unui sistem chimic.

T₃ Indicați cinci analogii posibile pentru sistemul chimic nesaturat. Exemplu:

Sistem nesaturat

un pahar cu apă la jumătate

Sistem saturat

un pahar plin cu apă

Care dintre analogiile stabilite se apropie cel mai mult de sistemul chimic nesaturat? Justificați răspunsul.

NU UITAȚI ! În orice activitate umană rolul imaginației este deosebit de mare; încercați să vă dezvoltați continuu imaginația, căutând noi soluții la problemele pe care le întâlniți, căutând mereu idei noi, chiar dacă unele dintre acestea par absurde.

T₄ Grupul celor doi atomi între care există o legătură nesaturată poate fi considerat grupare funcțională?

R₁ V. fig. 34.

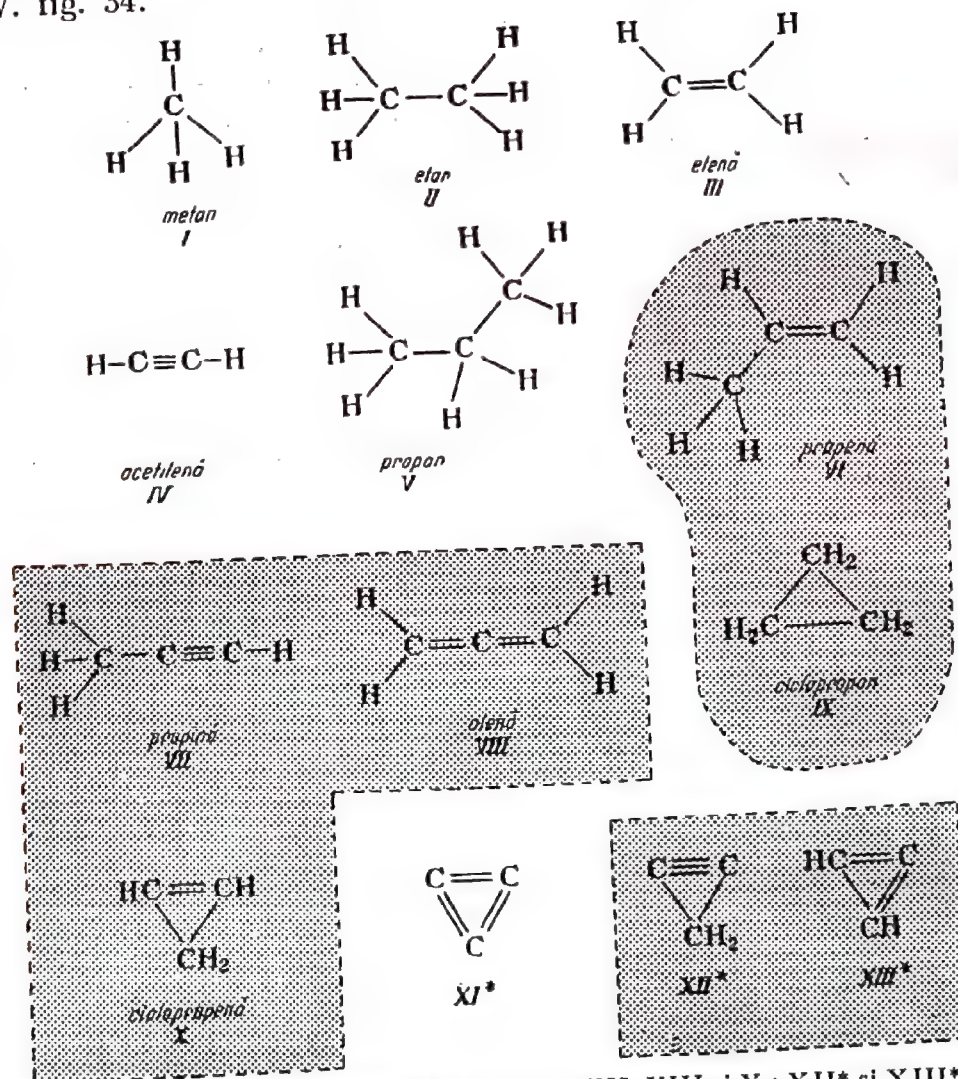


Fig. 34 Sînt izomere sistemele: VI și IX; VII, VIII și X; XII* și XIII*. Sistemele notate cu * sînt ipotetice (nu pot exista în realitate).

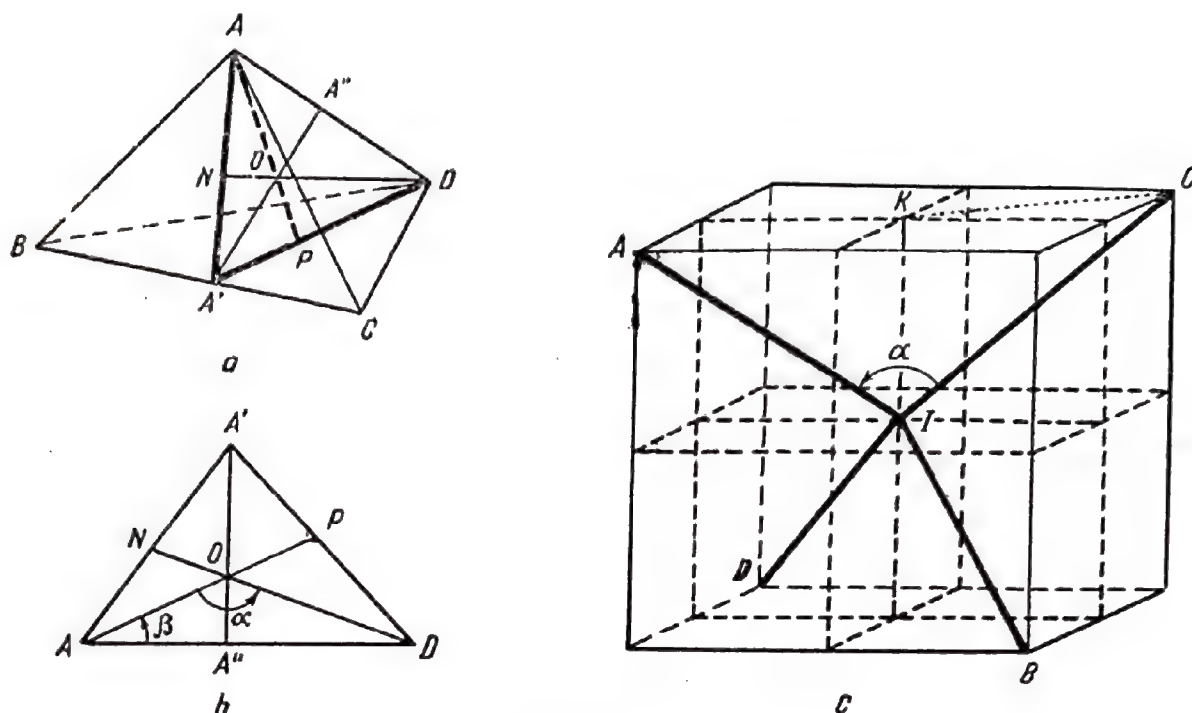


Fig. 35

R₂ Cea mai mare reactivitate dintre sistemele indicate, o are metileina.

R₃ Orientare corectă : figura 32 b.

Se pot folosi două metode distincte de calcul :

Metoda I (v. fig. 35 a și b).

Fie a muchia tetraedrului regulat :

$$AA' = DA' = \sqrt{a^2 - \frac{a^2}{4}} = \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

$$A'A'' = \sqrt{\frac{3a^2}{4} - \frac{a^2}{4}} = \frac{a\sqrt{2}}{2}.$$

Unghiul care interesează este $\widehat{AOD} = \alpha$. Fie $\widehat{PAD} = \beta$. Rezultă $\alpha = 180^\circ - 2\beta$. Cum însă $\widehat{PAD} = \widehat{A''A'D}$, ca unghiuri cu laturile perpendiculare, rezultă :

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{A''D}{A'A''} = \frac{\frac{a}{2}}{\frac{a\sqrt{2}}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

De aici se găsește cu ajutorul tabelor trigonometrice că :

$$\beta = 35^\circ 16', \text{ iar } \alpha = 180^\circ - 2 \cdot 35^\circ 16' = 109^\circ 28'.$$

Metoda II. Se face o construcție ajutătoare : se desenează un cub mare care se împarte în opt cuburi mici (ca în fig. 35, c). Se unește centrul cubului mare cu patru dintre cele opt vîrfuri ale acestuia situate alternativ. Unind aceste vîrfuri între ele obținem un tetraedru regulat. Se observă că IA și IC

sînt jumătăți ale diagonalelor cubului mare și se află într-un plan care trece prin $IAKC$. Fie $2x$ diagonala cubului mare : $CK = x\sqrt{2}$, iar $\operatorname{tg} \left(\frac{\alpha}{2} \right) = \frac{x\sqrt{2}}{x} = \sqrt{2} = 1,4142$ de unde $\frac{\alpha}{2} = 54^{\circ}44'$, iar $\alpha = 109^{\circ}28'$.

R_{T_1} Unghiurile \widehat{HCH} sînt egale între ele, dar diferite de unghiurile $\widehat{HC_1C_2}$, datorită faptului că interacțiunile repulsive se manifestă și între electroni implicați în legături diferite : $C-H$ și $C-C$. Prin urmare unghiurile \widehat{HCH} vor avea valori puțin diferite de cele din metan (v. și fig. 33).

Autoverificare — secvența 8

	P_1	P_2	P_3
timp	12 min	8 min	30 min
S	3	1	6
M	2	0,7	5
I	1	0,5	4
N =			
$7 \leq N \leq 10$	Continuați cu secvența 9.		
$5 \leq N < 7$	Reluați secvența 8.		
$0 \leq N < 5$	Reluați lucrarea, începînd cu secvența 1.		

SECVENȚA 9

GRUPĂRI FUNCȚIONALE ÎN CHIMIA ORGANICĂ

P_1S Conform definiției date, chimia organică studiază atât hidrocarburile cît și sistemele derivate de la acestea, ce rezultă formal prin înlocuirea atomilor de hidrogen cu diverși radicali anorganici. Se cunosc asemenea derivați cu toate elementele sistemului periodic.

Sistemele chimice organice cu o largă aplicabilitate practică, mult studiate, sînt derivați care conțin grupări de atomi ale unor sisteme anorganice simple, formate de elementele cu $Z = 7, 8, 9, 16, 17, 35, 53$ (de exemplu $-OH$ și $-O-$ din HOH , $-Cl$ din HCl etc.).

Determinați toate sistemele chimice derivate de la hidrocarburile de

tipul : $R-CH_3$, $\begin{matrix} R_1 \\ \diagup \\ CH_2 \\ \diagdown \\ R_2 \end{matrix}$ și $\begin{matrix} R_1 \\ \diagup \\ C-H \\ \diagdown \\ R_3 \end{matrix}$, în care unul, doi sau trei atomi

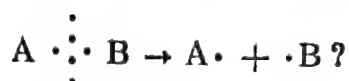
de hidrogen sînt înlocuiți cu atomi sau grupări de atomi ale unor sisteme anorganice simple, formate din elementele indicate mai sus.

R — reprezintă un radical hidrocarbonat oarecare.

M Scrieți cele mai simple sisteme chimice anorganice formate de elementele indicate.

R

Ce radicali se pot obține de la aceste sisteme dacă se consideră numai scindările simetrice ale legăturilor simple, adică scindările de tipul :



R

Ce derivați se obțin cu acești radicali ?

R

Ce radicali se obțin printr-o scindare similară a acestor derivați ?

R

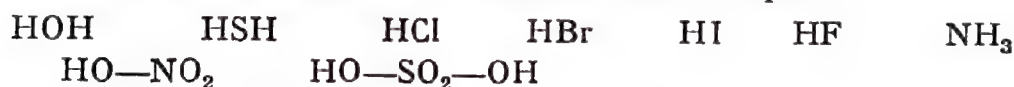
Ce sisteme chimice se pot obține prin înlocuirea atomilor de hidrogen din hidrocarburile prezentate în P₁S cu acești radicali ?

R

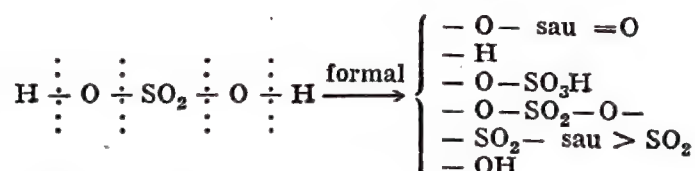
Ce criterii pot fi folosite pentru clasificarea derivaților scriși ?

R

I Folosiți numai următoarele sisteme chimice simple :



Prin analogie cu exemplul dat mai jos :



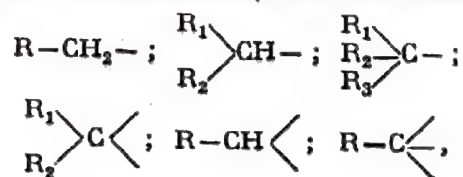
scrieți toți radicalii ce se pot obține din sistemele date. Sistematizați acești radicali după numărul electronilor necuplați :

1) radicali monovalenți ; un singur electron necuplat ; se reprezintă prin A— sau A·;

2) radicali bivalenți ; doi electroni necuplați ; se reprezintă prin : ·A·, —A— sau A= ;

3) radicali trivalenți ; trei electroni necuplați, se reprezintă prin : ·Ā·
—Ā—, = A — sau A ≡.

Cu acești radicali și cu radicalii dați de hidrocarburile indicate :



scrieți formulele generale pentru :

- derivații monovalenți: este înlocuit un singur atom de hidrogen ;
- derivații bivalenți — sînt înlocuiți doi atomi de hidrogen cu radicali monovalenți identici sau diferiți, fie cu un radical bivalent ;
- derivați trivalenți — sînt înlocuiți trei atomi de hidrogen cu radicali mono-, bi- și trivalenți, identici sau diferiți.

R

.

.

.

Repetati procedeul anterior cu radicali ce se pot obține din formulele stabilite din aceste sisteme derivate.

R

.

.

T₁ Realizați un tabel sistematic cu toate formulele generale obținute, folosind drept criteriu de clasificare, gradul de substituție al atomilor de hidrogen din hidrocarburi.

T₂ Stabiliți una sau mai multe reguli care să vă permită învățarea cu ușurință a denumirilor diferitelor clase de sisteme chimice organice prezentate în tabelul 10.

T₃ Ce condiții considerați că sînt necesare în timp ce învățați, pentru a reuși să vă însușiți maximum de cunoștințe cu minimum de efort și de timp ?

T₄ Care sînt subsistemele funcționale în următoarele sisteme nechimice : întreprindere industrială, plantă, om, apartament, televizor ?

T₅ Ce puteți spune despre funcționalitatea organismului dvs. ?

R₁ Formulele generale care definesc principalele clase de sisteme chimice organice cu o singură grupare funcțională sînt prezentate în tabelul 10.* ** ***

Autoverificare — secvența 9

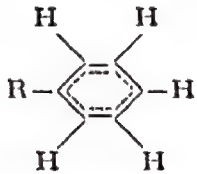
P ₁	S	M	I
timp : 50 min	10	8	7
N = 10 N = 8	Continuați cu secvența 10.		
N = 7	Reluați secvența 9.		
N = 0	Reluați lucrarea, începînd cu secvența 1.		

* Cu siguranță că dvs. ați stabilit, prin rezolvarea problemei date și alte grupări funcționale posibile.

** Denumirile indicate în tabel nu fac parte din soluția pe care trebuia să o găsiți la problema P₁.

*** Există numeroase clase de sisteme organice care conțin mai multe grupări funcționale dentice sau diferite. Acestea nu au fost prezentate aici.

PRINCIPALELE CLASE DE SISTEME CHIMICE ORGANICE
CU O SINGURĂ GRUPARE FUNCȚIONALĂ

Formula generală	Denumirea clasei reprezentate
$R-CH_3$	Alcani
	Hidrocarburi aromatice
$R-CH=CH_2$ $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \text{C} = CH_2$ $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \text{C} = \text{C} \begin{matrix} R_3 \\ R_4 \end{matrix}$	Alchene
$R-X$ $X = F, Cl, Br, I$	Derivați halogenați
$R-OH$	Derivați hidroilici
$R-O-R'$	Eteri
$R-SH$	Tioli (Mercaptani)
$R-S-R'$	Tioeteri
$R-SO_2H$	Acizi sulfinici
$R-SO_3H$	Acizi sulfonici
$R-SO-R'$	Sulfoxizi
$R-SO_2-R'$	Sulfone
$R-NO_2$	Nitroderivați
$R-NO$	Nitrozoderivați
$R-NH_2$ R_1-NH-R_2 $\begin{matrix} R_1-N-R_2 \\ \\ R_3 \end{matrix}$	Amine
$\left[\begin{matrix} R_1 \\ \\ R-N-R_2 \\ \\ R_3 \end{matrix} \right]^+ X^-$	Săruri cuaternare de amoniu
$\begin{matrix} O \\ \\ R-C-R' \end{matrix}$	Derivați carbonilici

Formula generală	Denumirea clasei reprezentate
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$	Derivați tiocarbonilici
$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$	Imine
$\begin{array}{c} \text{N}-\text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$	Oxime
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	Derivați carboxilici
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R}' \end{array}$	Esteri
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{R} \end{array}$	Anhidride acide
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{X} \end{array}$	Halogenuri acide
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	Amide
$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	Amidine
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	Nitrili
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{SH} \end{array}$	Derivați carbotiolici
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R}' \end{array}$	Esteri tionici
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{SH} \end{array}$	Derivați carboditionici
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{S}-\text{R}' \end{array}$	Esteri ditionici

NOMENCLATURA COMPUȘILOR ORGANICI

P₁S În tabelul 11 sînt indicate denumirile unor sisteme chimice organice, derivate de la hidrocarburile saturate aciclice.

Pe baza exemplelor date, completați și celelalte căsuțe ale tabelului, alegînd, acolo unde sînt posibili mai mulți derivați, unul singur.

M Observați cu atenție cum se formează denumirile diferitelor clase de compuși. Formulați pe această bază un set de reguli restrinse care să vă permită denumirea celorlalți derivați.

R

I Citiți denumirile alcanilor și ale derivaților indicați în tabel. Care este rădăcina neschimbată a cuvintelor?

R

S-au adăugat la numele alcanului sufixe, prefixe sau alte particule gramaticale pentru a denumi un derivat?

R

Care este poziția acestora în raport cu rădăcina inițială?

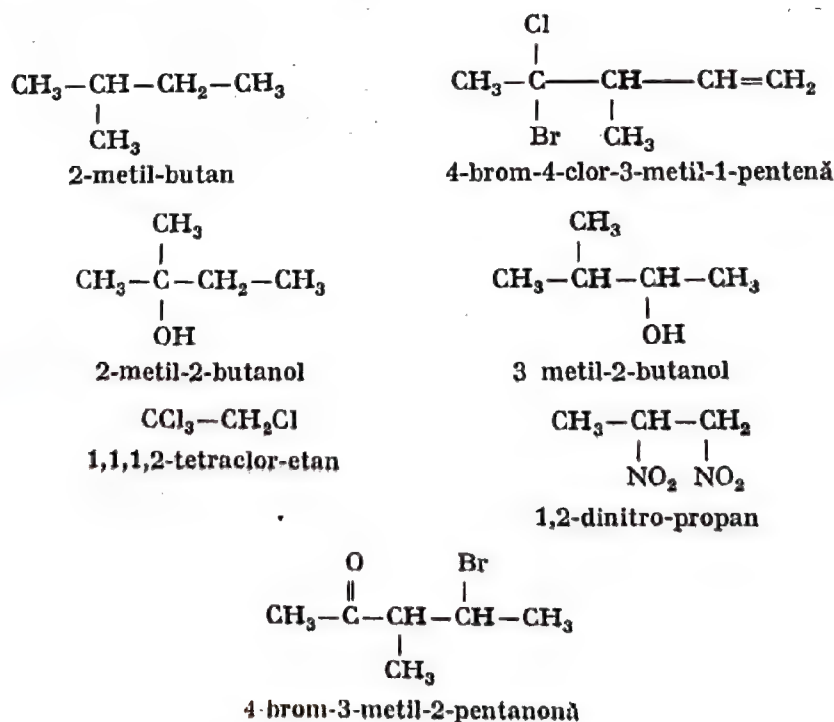
R

Ce reguli se pot forma pornind de la aceste observații?

R

Cum se vor aplica aceste reguli în situațiile noi?

P₂S Folosind denumirile științifice formulate mai jos pentru cîteva sisteme, pe baza convențiilor stabilite de I.U.P.A.C. (Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată):

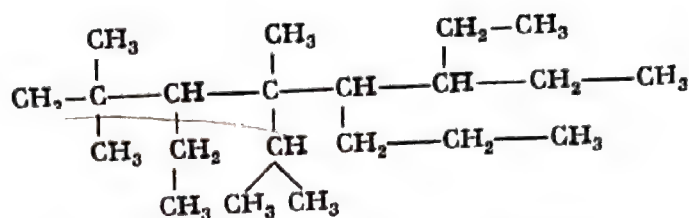


Alcani	Alchene	Alchine	Derivați halogenați	Derivați hidroxilici
CH_4 metan	—	—	CH_3-Cl clor-metan	CH_3-OH metanol
CH_3-CH_3 etan	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ etenă		$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Cl}$ clor-etan	
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ propan		$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$ propină		
$\text{CH}_3(-\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$ <i>n</i> -butan	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 2-butenă			
$\text{CH}_3(-\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ <i>n</i> -pentan				$\text{CH}_3(-\text{CH}_2)_4-\text{OH}$ <i>n</i> -pentanol
$\text{CH}_3(-\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$ <i>n</i> -hexan				
$\text{CH}_3(-\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$ <i>n</i> -heptan				
$\text{CH}_3(-\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$ <i>n</i> -octan				

Obs. *n* se referă la faptul că sistemul respectiv prezintă o catenă normală de atomi de carbon.

Tabelul 11

Nitroderivați	Amine	Aldehyde	Cetone	Derivați carboxilici
$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \text{2-nitropropan} \end{array}$		$\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{CHO}$ propanal		
			$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCH}_3 \\ \text{butanonă} \end{array}$	
				$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ acid pentanoic
	$\text{CH}_3(-\text{CH}_2)_5 - \text{NH}_2$ n-hexil-amină			



3, 6-dietil-4-izopropil-2, 2, 4-trimetil-5-propil-octan

stabiliți într-o formă cât mai concisă, un set de reguli care să vă permită denumirea oricărei substanțe organice de acest tip.

R

M Ce elemente trebuie precizate în denumirea unui sistem chimic organic?

R

Care este poziția acestor elemente?

R

Ce semne grafice sînt utilizate pentru separarea lor?

R

Fiind dat un sistem chimic, cum veți proceda pentru stabilirea denumirii acestuia?

R

Cum veți proceda pentru scrierea formulei de structură a unui sistem chimic a cărui denumire se cunoaște?

R

I Care este rădăcina (elementul de bază) în denumirea unui compus organic?

R

Este acesta primul element care trebuie determinat?

R

Cum se introduc diferiții substituenți? Care este ordinea lor?

R

Ce denumiri au?

R

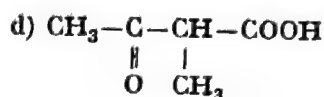
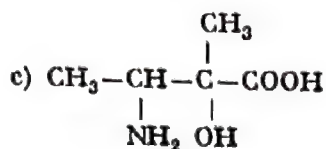
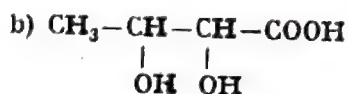
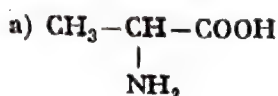
Analizați cu atenție exemplele date și stabiliți modul în care se face numerotarea pozițiilor ocupate de substituenți.

R

P₃S Atunci cînd într-o moleculă sînt prezente mai multe grupări funcționale, anumite grupări au prioritatea de a fi specificate în sufixul adăugat la rădăcina scheletului hidrocarbonat cu catena cea mai lungă din moleculă. Această catenă se numește astfel încît atomii de carbon substituiți cu o grupă funcțională ce are prioritate, să primească numărul

cel mai mic posibil. Ordinea prioritară a diverselor grupe funcționale este dată în tabelul 12.

Formulați pe baza acestor informații denumirile următoarelor sisteme:



R a) b)
c) d)

M Revedeți setul de reguli stabilite la problemele P_1 și P_2 .

I Care este catena cea mai lungă de atomi de carbon?

R a) b) c) d)

Ce grupe funcționale sînt prezente în sistem?

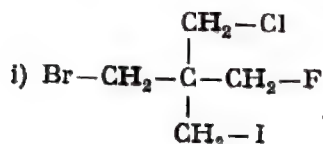
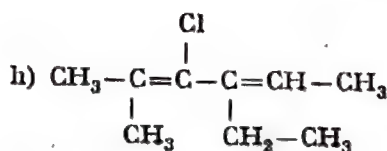
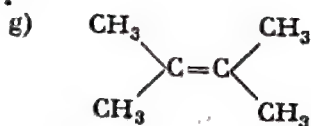
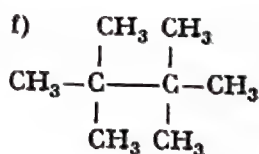
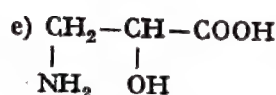
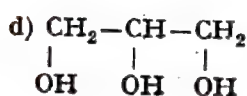
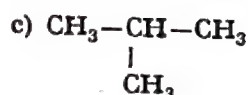
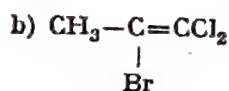
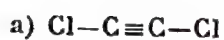
R a) b)
c) d)

Care dintre acestea au prioritate?

R a) b)
c) d)

Numerotați catenele astfel încît atomul de carbon legat de grupa prioritară să primească cel mai mic număr posibil. Stabiliți denumirile substanțelor date.

T₁ Stabiliți denumirile următoarelor substanțe:



T₂ Scrieți structurile următoarelor sisteme chimice organice:

a) 1, 2-etandiol;

c) 3, 3, 5-trimetil-hexan

b) 1, 1, 2, 2-tetraclor-propan;

d) 2-clor-1, 3-butadienă

Tabelul 12

Ordinea prioritară	Gruparea funcțională	Sufixul adăugat atunci când gruparea are prioritate	Prefixul adăugat atunci când gruparea nu are prioritate	Exemple
1	$-\text{COOH}$	acid ... oic	carboxi-	$\begin{array}{c} 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{C} \equiv \text{N} \end{array}$ acid 2-ciano-propanoic
2	$-\text{COOR}$	— at de alchil	alcoxycarbonil-	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 2-metil-propanoat de metil
3	$-\text{COX}$	halogenura de... oil	haloformil- (cloroformil, bromoformil)	$\text{CH}_3 - \text{CBr}_2 - \text{COCl}$ clorură de 2, 2-dibrom-propanoil
4	$-\text{CONH}_2$	— amidă	formamido-	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CONH}_2$ butanamidă
5	$-\text{C} \equiv \text{N}$	— nitril	ciano-	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} \equiv \text{N} \\ \\ \text{O} \end{array}$ 2-oxo-propannitril
6	$-\text{CHO}$	— al	oxo-	$\text{CH}_3 - \text{CHO}$ etanal
7	$>\text{C}=\text{O}$	— onă	— oxo	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{Br} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$ 1-brom-2-butanonă
8	$-\text{NH}_2$	— amină	amino-	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ etanamină
9	$-\text{OH}$	— ol	hidroxi-	$\begin{array}{c} 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array}$ 2-penten-1-ol
10	$>\text{C}=\text{C}<$	— en, -enă,	—	$\begin{array}{c} 5 \quad 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$ 3-pentin-1-enă
11	$-\text{C} \equiv \text{C}-$	— in, -ină	—	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} \equiv \text{CH} \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$ 3-nitro-1-butină

- e) 1, 1, 3, 3-tetraclor-propandienă ; g) tetranitro-metan ;
 f) pentaclor-etan ; h) acid 2-oxo-butanoic.

T₃ Cum explicați necesitatea unei nomenclaturi raționale a substanțelor organice ?

T₄ Încercați să stabiliți și alte sisteme de nomenclatură. Comparați rezultatele obținute de dvs. cu sistemul descris mai sus. Este sistemul pe care l-ați stabilit : a) mai simplu ; b) mai eficient ; c) mai general decât cel discutat ?

R₂ 1. Se stabilește cea mai lungă catenă continuă de atomi de carbon din sistemul dat ;

2. Se notează rădăcina hidrocarburii saturate cu același număr de atomi de carbon.

3. Se adaugă sufixul corespunzător grupei funcționale existente, sau dacă nu, sufixul an.

4. Se determină substituenții de pe catena principală stabilită.

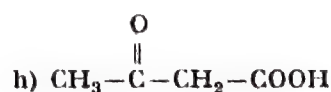
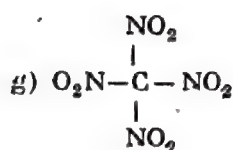
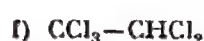
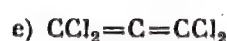
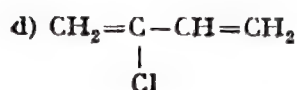
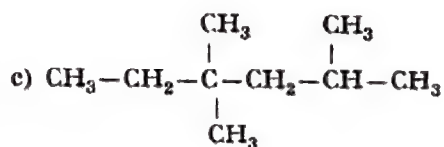
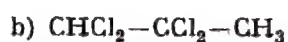
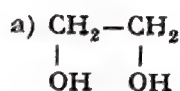
5. Se numerotează catena principală astfel încât gruparea funcțională să aibă numărul cel mai mic (cînd în sistem nu există grîpări funcționale, numerotarea se face în așa fel încît substituenții să aibă numerele cele mai mici).

6. Se introduce substituenții în ordine alfabetică de la stînga spre dreapta, indicînd numerele atomilor de carbon la care sînt atașați.

R₃ a. acid 2-amino-propanoic ; b. acid 2, 3-dihidroxi-butanoic ; c. acid 3-amino-2-hidroxi-2-metil-butanoic ; d. acid 2-metil-3-oxo-butanoic.

R_{T1} a) diclorețină ;
 b) 2-brom-1, 1-diclor-propenă ;
 c) metil-propan (izobutan) ; d) 1, 2, 3-propantriol ;
 e) acid 3-amino-2-hidroxi-propanoic ; f) 2, 2, 3, 3-tetrametil-butan ;
 g) 2, 3-dimetil-2-butenă ;
 h) 3-clor-4-etil-2-metil-2, 4-hexandienă ;
 i) 1-brom-2-(clor-metil)-3-fluor-2-(iod-metil)-propan.

R_{T2}



R_{T3} Datorită numărului imens de sisteme chimice organice existente.

Autoverificare—secvența 10

	P ₁	P ₂	P ₃
timp	10 min	25 min	15 min
S	2	5	3
M	1,5	4	2
I	1	3	1,5
N =			
7 ≤ N ≤ 10	Continuați cu secvența 11.		
5 ≤ N < 7	Reluați secvența 10.		
0 ≤ N < 5	Reluați lucrarea, începînd cu secvența 1.		

SECVENȚA 11

SEPARAREA ȘI PURIFICAREA SUBSTANȚELOR ORGANICE

Informații

Substanțele chimice care se întîlnesc în natură sau cele obținute prin sinteză nu se află în stare pură, ci sînt constituite întotdeauna din amestecuri mai mult sau mai puțin complexe de sisteme chimice de natură diferită. Studiul acestor substanțe cît și utilizarea lor practică necesită, cu mici excepții, operații prealabile de separare și purificare. Procedeele folosite în aceste operații sînt procedee chimice, fizice, chimico-fizice sau biochimice. Cîteva dintre acestea sînt descrise mai jos.

Decantarea permite separarea a două sau mai multe substanțe lichide (sau amestec de lichide cu substanțe solide) care nu se dizolvă reciproc, prin culegerea fazelor distincte în vase separate.

Filtrarea permite separarea unui lichid (sau soluție) de o substanță solidă, insolubilă în lichidul respectiv, prin aducerea amestecului pe o hîrtie de filtru sau un alt material poros, care să permită trecerea sistemelor chimice prezente în soluție, dar să nu permită trecerea cristalelor.

Recristalizarea se aplică substanțelor solide și presupune dizolvarea substanței la cald într-un dizolvant astfel ales, încît cea mai mare cantitate de substanță să cristalizeze la răcire. Urmează filtrarea soluției calde, răcirea soluției, filtrarea cristalelor și spălarea lor cu dizolvant rece. Prin această metodă se îndepărtează impuritățile insolubile în dizolvantul ales.

Distilarea se bazează pe diferențele între punctele de fierbere ale diverselor substanțe. Aducînd un amestec de substanțe lichide la temperatura de fierbere a unuia dintre componenții amestecului, se va separa această substanță sub formă de vapori care sînt condensați într-un refrigerent.

P₁S Pe baza unei analize comparative a acestor metode, stabiliți principiul pe care se fundamentează operațiile de separare și purificare, cît și condițiile care fac ca separarea unui amestec de substanțe să fie posibilă.

R

M Rezolvarea problemei presupune realizarea unei generalizări pe baza unor exemple particulare. Rețineți din fiecare metodă esențialul, ideea care o fundamentează, principiul ei. Comparați aceste principii și reformulați-le astfel încît să obțineți o formulare cu un grad de generalitate maxim. Recitiți metodele prezentate în secvența 2, partea I-a, problema **P₁I**.

I Dintre formulările de mai jos, alegeți pe acelea care pot fi considerate drept principii ce fundamentează procesele de separare și purificare descrise.

A) Operațiile de separare și purificare se fundamentează pe :

- asemănarea proprietăților sistemelor care sînt supuse acestor operații ;
- existența interacțiilor repulsive dintre sistemele chimice din amestec ;
- existența interacțiilor atractive care se stabilesc între sistemele chimice componente ;
- cunoașterea naturii elementelor componente ale sistemelor chimice din amestec ;
- diferențierile dintre proprietățile sistemelor chimice din amestec.

B) Care dintre condițiile enunțate mai jos fac ca separarea unui amestec de substanțe în componentele sale să fie posibilă ?

- Sistemele chimice componente trebuie să fie la distanță foarte mare unul de celălalt.
- Proprietatea aleasă pentru a separa componentele amestecului trebuie să difere cît mai mult pentru acestea.
- Existența amestecului.

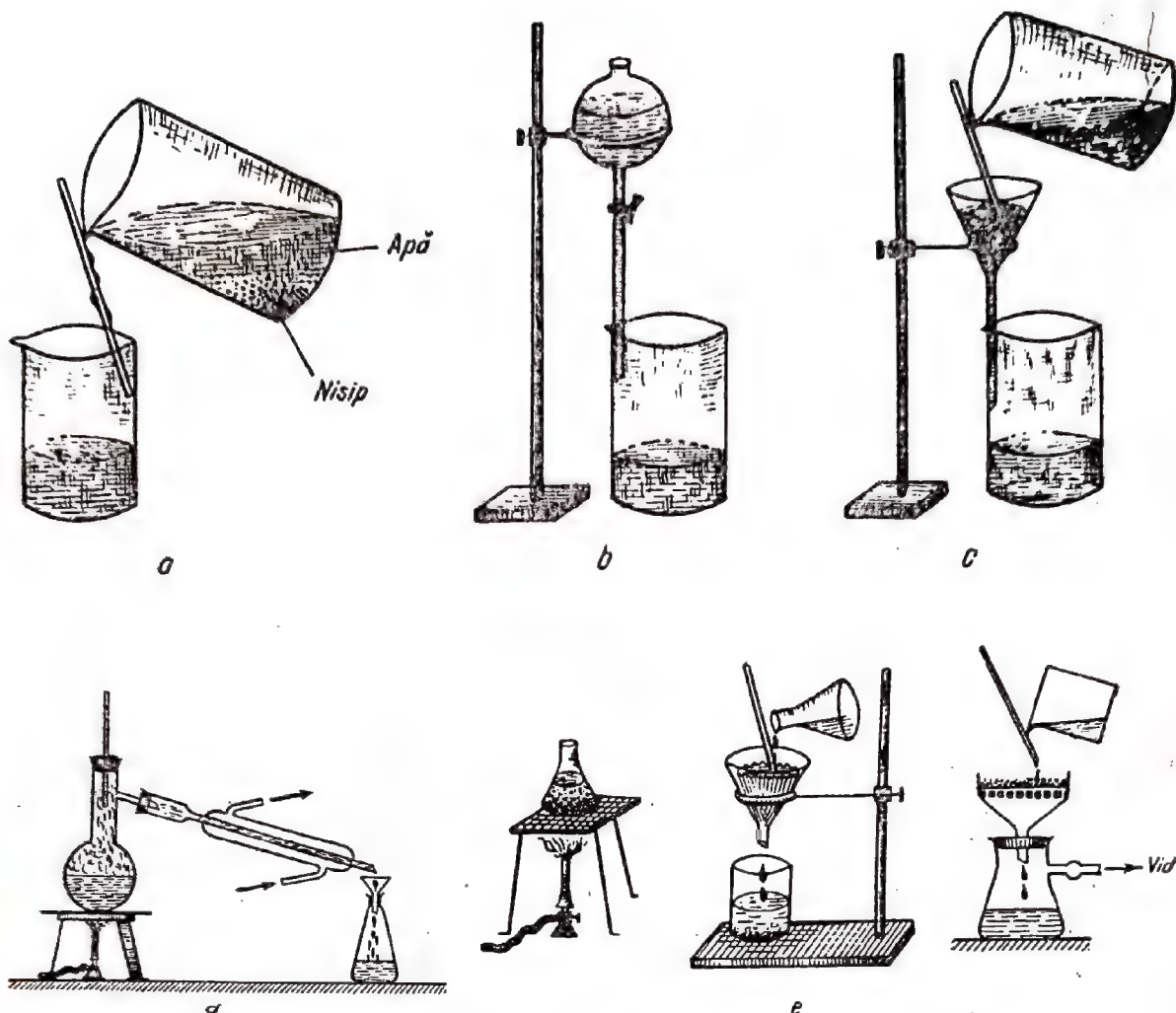


Fig. 36.

d) Existența ustensilelor și substanțelor auxiliare.

e) Sistemele ce urmează a fi separate să aibă aceeași masă moleculară.

P₂S Figurile, 36, a, b, c, d, e, date mai sus reprezintă câteva din instalațiile de laborator tipice, utilizate practic pentru metodele de separare indicate în problema **P₁**. Determinați pe baza acestor desene modul de lucru pentru fiecare caz.

R

M Aceasta înseamnă atât determinarea exactă a operațiilor practice care trebuiesc efectuate, cât și a succesiunii acestor operații în timp.

I Revedeți descrierea metodelor de separare și purificare date în problema **P₁**. Care sînt proprietățile ce fac posibile fiecare dintre procedeele de separare indicate ?

R

Analizați instalațiile descrise. Ce elemente le compun ? Ce rol are fiecare piesă în ansamblul din care face parte ? Corelați cele două categorii de date.

R

T₁ Pentru a constata dacă o substanță solidă cunoscută este pură, se determină punctul de topire al acesteia. Cum explicați că punctul de topire al unei substanțe impure diferă de cel al substanței pure (desigur la aceeași presiune)? În ce caz punctul de topire al substanței impure (sau al amestecului) va fi mai mare decât punctul de topire al substanței pure și în ce caz va fi mai mic?

T₂ În ce mod o operație de distilare ar deveni mai eficientă?

T₃ Imaginați alte modalități de separare și purificare a substanțelor chimice.

T₄ Credeți că ar prezenta interes o carte despre metodele de separare și purificare ale substanțelor? Argumentați răspunsul. Ce posibilități aveți de a pregăti, încă de pe acum, scrierea unei asemenea lucrări?

R₁ **IA** : este corect pct. e) ; **B** : sînt corecte pct. b), c) și d).

R₂ *Decantare* :

- 1) Pregătirea vaselor de culegere pentru fiecare din fazele amestecului ;
- 2) operația de decantare propriu-zisă.

Filtrare :

- 1) Pregătirea vasului de culegere (de exemplu un pahar Erlenmayer) ;
- 2) pregătirea pîlniei de filtrare ;
- 3) pregătirea hîrtiei de filtru ;
- 4) se agită amestecul și se toarnă peste hîrtia de filtru în porțiuni mici, cu ajutorul unei baghete ;
- 5) uscarea substanței care a rămas pe filtru ;
- 6) spălarea vaselor folosite.

Recristalizare :

1) Pregătirea aparatelor și substanțelor necesare : trepied, sită de azbest, pahar Erlenmayer, pîlnie de filtrare, hîrtie de filtru, sursa de încălzire, solvent, baghetă etc.

2) Se aduce solventul la fierbere și se adaugă substanța de purificat în porțiuni mici, pînă cînd nu se mai dizolvă.

3) Se adaugă cărbune animal (adsorbant pentru impurități) și se agită bine suspensia obținută.

4) Se filtrează acest amestec la cald.

5) Se răcește filtratul pentru cristalizarea substanței supuse purificării.

6) Se filtrează cristalele și se introduc într-un exsicator pentru uscare.

7) Recuperarea solventului folosit, prin distilare.

8) Spălarea vaselor de laborator utilizate.

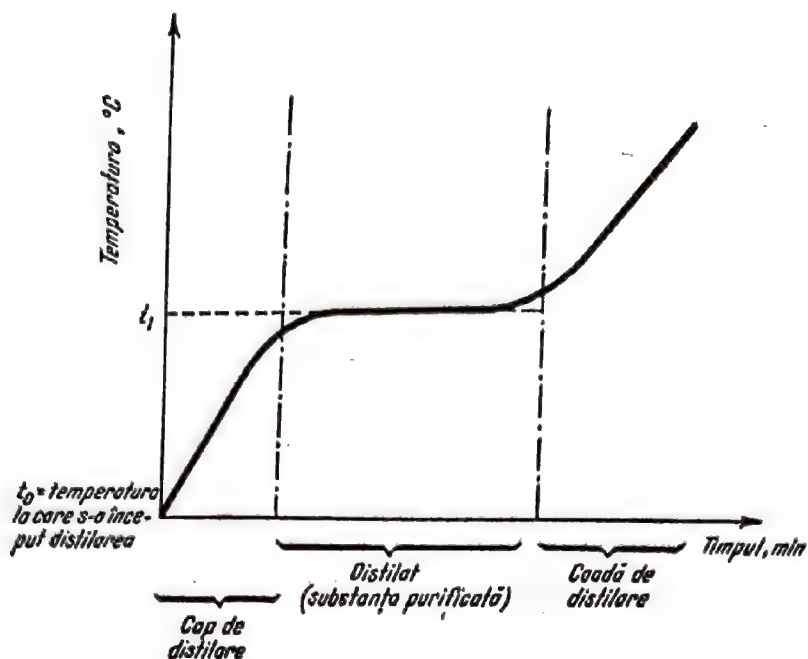


Fig. 37

Distilare :

- 1) Se realizează instalația descrisă în figura 36, d.
- 2) Se introduce în balonul cu fund rotund amestecul de distilat.

3) Se încălzește amestecul pînă în apropierea temperaturii de fierbere a componentului ce urmează a fi purificat sau separat (± 1 sau $\pm 2^\circ\text{C}$) și se culege condensatul obținut, numit cap de distilare într-un vas separat (acest lichid este format din substanțe mai volatile decît substanța care interesează).

4) Se continuă încălzirea atît timp cît temperatura se menține constantă (cu mici fluctuații de $\pm 2^\circ\text{C}$) la valoarea temperaturii de fierbere a substanței care este supusă purificării.

5) Se oprește distilarea atunci cînd temperatura începe din nou să urce. Lichidul rămas se numește coadă de distilare și este format din substanțe mai greu volatile decît substanța purificată. Variația temperaturii poate fi reprezentată ca în figura 37.

R_{T1} Fie un amestec format din două componente : A și B. Acesta se va topi la o temperatură mai joasă decît temperaturile de topire ale celor două componente în stare pură, atunci cînd interacțiunile de tip $A \leftrightarrow B$ sînt mai slabe decît interacțiunile $A \leftrightarrow A$ sau $B \leftrightarrow B$.

În cazul în care între A și B se stabilesc interacții mai puternice decît interacțiunile $A \leftrightarrow A$ și $B \leftrightarrow B$, astfel încît se formează o rețea moleculară stabilă, amestecul se va topi la o temperatură mai ridicată decît componentele pure.

R_{T2} Folosind un dispozitiv în care să aibă loc o serie de distilări succesive, care să confere distilatului un grad înalt de puritate.

Autoverificare—secvența 11

	P_1	P_2
timp	30 min	20 min
S	7	3
M	5	2
I	3	1
N =		
$7 \leq N \leq 10$	Continuați cu secvența 12.	
$4 \leq N < 7$	Reluați secvența 11.	
$0 \leq N < 4$	Reluați lucrarea începînd cu secvența 1.	

SECVENȚA 12

ANALIZĂ ȘI SINTEZĂ

P₁S Prin analiza calitativă și cantitativă elementară a unei substanțe organice A, se determină următoarea compoziție a acesteia :

40,00% C 6,66% H 53,33% O

Știînd că masa moleculară a substanței A este 180 să se determine formula moleculară a sistemelor chimice componente, adică reprezentarea simbolică care să indice numărul și natura* atomilor componenți ai acestor sisteme.

R
.
.
.

M Problema se poate rezolva prin două metode principal diferite :
I) Trecînd de la raportul masic la un raport între numărul atomilor de natură diferită din sistem (exprimat ca un raport de numere întregi

* Natura unui sistem sau a unui proces se definește prin ansamblul de caracteristici ale acestuia.

și mici), se obține așa-numita formulă brută care reflectă numai natura atomilor din moleculă și raportul relativ al numărului de atomi conținuți din fiecare element. Cunoșcând masa moleculară, formula moleculară se va determina cu ușurință.

II) Scriind o formulă generală pentru substanța ce urmează a fi determinată și stabilind un sistem de ecuații care să permită calculul numărului de atomi ai fiecărui element component.

I *Metoda I:* Cum puteți trece de la compoziția procentuală, care exprimă de fapt raporturile relative între cantitățile conținute în substanța dată din diverse elemente, la un raport între numărul de atomi din fiecare element conținut?

R
Exprimați acest raport ca un raport de numere întregi și mici.

R
Ce reflectă formula scrisă?

R
Cum se poate obține din aceasta formula moleculară?

R
Metoda II: Fie $C_xH_yO_z$ formula moleculară a substanței A. Calculați teoretic pe baza acestei formule compoziția procentuală și masa moleculară.

R
.....

Identificați expresiile algebrice obținute cu valorile indicate în problemă și rezolvați sistemul de ecuații obținut.

R
.....

P₂S Ce operații (etape) sînt necesare pentru stabilirea structurii sistemelor chimice ce alcătuiesc o substanță organică necunoscută?

R
Dar pentru sinteza acestei substanțe?

R
Se poate obține prin sinteză o substanță necunoscută fără a determina în prealabil structura sistemelor chimice din care este constituită?

R

M Structura chimică este definită prin
și dintre elementele componente ale sistemului. Prin urmare, pentru a determina structura unui sistem chimic este necesar să se determine:

a) speciile care intră în componența sa;

b) relațiile dintre elemente;

c) natura chimice.

Substanțele supuse analizei trebuie să fie în stare Aceasta presupune efectuarea unor operații prealabile de și

Ce operații presupune realizarea practică a unei transformări chimice?

R

Aranjați aceste operații în ordine logică.

R

Ce criteriu ați folosit pentru a stabili această ordine?

R
Verificați soluțiile date prin rezolvarea problemelor-întrebări din nivelul I. Reveniți, dacă soluțiile nu coincid, asupra nivelului M și abia în final confrunțați soluțiile dvs. cu cele din manual.

Sînt necesare operațiile prealabile de purificare dacă se urmărește analiza unei substanțe? De ce?

R
Pentru determinarea structurii chimice este suficientă:

a) Cunoașterea naturii și a numărului elementelor componente ale sistemului chimic?

b) Cunoașterea proprietăților sistemului?

c) Cunoașterea naturii și a numărului elementelor componente și totodată a relațiilor spațiale și interacțiilor dintre acestea?

R
Cum puteți explica faptul că prin sinteză se obține întotdeauna un amestec de mai multe substanțe?

R
.....

Ce operație suplimentară implică acest fapt?

R
.....

T₁ Cum puteți determina pe cale chimică dacă o substanță organică analizată conține C, H, Cl, S?

T₂ Formulați un set de reguli care să permită calculul formulei moleculare a unei substanțe atunci cînd se cunoaște compoziția procentuală și masa moleculară a acesteia.

T₃ Ce semnificații au noțiunile de analiză și sinteză în alte domenii: matematică, economie, biologie etc.?

T₄ Încercați, numai pentru curiozitatea dvs. personală, o analiză obiectivă a deprinderilor, cunoștințelor, a trăsăturilor de caracter formate pînă în acest moment. Sintetizați rezultatele acestei analize într-un grup de reguli după care să vă călăuziți în activitatea viitoare.

R₁ Formula brută : CH_2O ; formula moleculară : $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

R₂ Analiza unei substanțe implică următoarele etape: separare, purificare, analiză calitativă (determinarea naturii elementelor componente și a grupelor funcționale prezente în sistemele chimice care alcătuiesc substanța), analiză cantitativă (determinarea cantităților relative din elementele componente), determinarea masei moleculare, stabilirea prin calcul a formulei moleculare, determinarea relațiilor spațiale și a interacțiilor dintre elementele componente ale sistemelor chimice.

Sinteza unei substanțe cunoscute presupune: analiza prealabilă a reactanților, aducerea acestora în condițiile care permit desfășurarea procesului chimic, procesul chimic (reacția chimică), analiza chimică a amestecului de substanțe obținute, separarea acestor substanțe, purificarea lor.

R_T Testare C : prin ardere formează CO_2 care precipită cu Ca(OH)_2 .

Testare H : reduce CuO la Cu metalic și se formează apă.

Testare Cl: se tratează substanța analizată cu Na metalic, se dizolvă amestecul obținut în apă, se identifică Cl^- cu AgNO_3 , formându-se AgCl .
Testare S: urmînd același procedeu ca în cazul clorului, se obține în soluție ionul S^{2-} care precipită ca sulfuri ale unor metale tranzitionale, colorate specific (ZnS = albă, PbS = neagră etc.).

R_{T2} Vezi **P₁M** și **I**.

Autoverificare — secvența 12

	P₁	P₂
timp	35 min	15 min
S	7	3
M	4	2
I	1	1
N =		
$6 \leq N \leq 10$	Revedeți principalele noțiuni întâlnite în acest capitol; continuați apoi cu secvența 13.	
$0 \leq N < 6$	Reluați secvența 12.	

PROBLEME ANTISTEREOTIP 1

- P₁** Să se stabilească dacă numărul sistemelor chimice posibile este finit sau infinit.
- P₂** Care este necesitatea cunoașterii denumirilor chimice uzuale, dacă nomenclatura sistematică oferă posibilitatea denumirii tuturor compușilor?
- P₃** Ce fel de cunoștințe vă sînt necesare pentru a realiza o fotografie?
- P₄** Ce deosebiri există între sisteme chimice și atomi (sisteme atomice)?
- P₅** În lucrarea *De rerum natura*, Lucretius Carus arăta că atomii au cîrlige și astfel se pot lega între ei. Ce argumente puteți aduce pentru a demonstra că în formula metanului, CH_4 , cei cinci atomi componenți nu au cîrlige pentru a se putea lega între ei?
- P₆** Scrieți cuvîntul „substanță”. Sub el marcați primul cuvînt la care acesta v-a determinat să vă gîndiți. Repetați această operație cu al doilea cuvînt și cu următoarele pînă cînd ați obținut șase cuvinte. Identificați legile de asociere care v-au condus de la un cuvînt la altul.

- P₇** Enumerați minimum trei invenții dorite în domeniul chimiei care să poată face un serviciu omenirii.
- P₈** Analizați următoarele etape necesare a fi parcurse în soluționarea unei probleme :
- determinați toate aspectele problemei ;
 - fixați pentru dvs. datele utile ;
 - imaginați-vă toate ideile posibile susceptibile de a furniza cheia problemei ;
 - selecționați cele mai bune idei care să vă conducă la soluție ;
 - imaginați-vă toate mijloacele de control posibile ;
 - alegeți dintre acestea mijlocul de control cel mai practic ;
 - stabiliți soluția problemei.
- Sînt aceste etape într-o succesiune logică ? Ce alte etape mai trebuie introduse ?
- P₉** Ce presupune interpretarea și controlul reacțiilor chimice ?
- P₁₀** Verificați-vă imaginația propunînd o metodă de evaporare rapidă a unei soluții. Notați mai întîi toate ideile care vă vin, chiar cu absurditatea lor aparentă. Alegeți dintre acestea o singură metodă, în urma unei analize riguroase a fiecărei idei.
- P₁₁** În ce mod citirea unei cărți de geografie vă poate ajuta în rezolvarea unei probleme de chimie organică ?
- P₁₂** Arătați că orice substanță organică formată din carbon, oxigen și hidrogen conține un număr par de atomi de hidrogen.
- P₁₃** De unde credeți că își iau plantele carbonul ?
- P₁₄** Se poate transforma un sistem chimic într-un sistem fizic ? Dar un sistem biologic într-un sistem chimic ?
- P₁₅** Care este criteriul de valabilitate al principiilor unei științe ?
- P₁₆** Ce deosebiri există între următoarele noțiuni : sistem chimic, moleculă chimică, legătură chimică, structură ?
- P₁₇** Enumerați cîțiva din factorii care determină ca o realitate, unică în esența ei și unitară, să fie studiată prin diverse științe care surprind aspecte distincte ale acestei realități. Credeți că dezvoltarea rapidă a științelor va tinde spre o diversificare a numărului acestora sau spre o unificare a lor într-o singură disciplină, sau într-un număr redus de discipline ?
- P₁₈** Interacțiunea și schimbarea pot exista independent una de cealaltă ?
- P₁₉** O schimbare într-un loc al unui sistem chimic va determina sau nu schimbări în alte poziții ale sistemului chimic ? Cu alte cuvinte, se pot transmite interacțiunile ?
- P₂₀** Prezentați schematic raporturile dintre chimie, fizică atomică, fizică moleculară, biologie, biochimie, geologie, diverse ramuri ale economiei. Precizați dacă reprezentarea realizată este : a) utilă ; b) logică ; c) unitară ; d) completă ; e) sintetică.
- P₂₁** Cum puteți defini structura unui sistem ? Poate constitui structura un criteriu de clasificare a sistemelor chimice ?

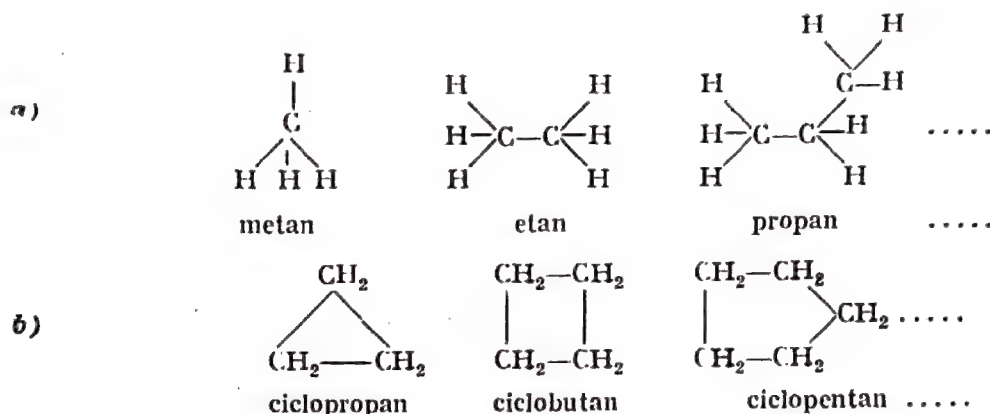
- P₂₂ Reveniți la teoria mulțimilor din matematică. Încercați să analizați, pe baza acestei teorii, sistemele chimice.
- P₂₃ Explicația care se poate da faptului că un proces chimic este rezultatul interacțiunilor unor sisteme chimice în condiții bine determinate, este că sistemele chimice nu pot reacționa (nu se pot transforma) în condițiile în care interacțiunile nu se pot stabili. Ce posibilități aveți de a verifica acest argument? Este valabil argumentul dat?
- P₂₄ Ce deosebiri există între separarea, purificarea și izolarea substanțelor chimice?

§ II HIDROCARBURI

SECVENȚA 13

ALCANI. GENERALITĂȚI

P₁S Ce asemănări și deosebiri există între sistemele reprezentate în seriile de mai jos :



Determinați, prin inducție completă, formulele generale ale celor două serii de hidrocarburi (cu o singură mărime variabilă).

R

M O formulă generală de o singură variabilă, pentru sisteme de tipul C_xH_y , necesită stabilirea expresiei unei funcții : $y = f(x)$ sau $x = f^{-1}(y)$. Prin urmare, problema dată se poate reduce la următoarea : ce relație matematică există între numărul atomilor de carbon și numărul atomilor de hidrogen în sistemele indicate ?

R

I Stabiliți factorul (factorii) care determină numărul atomilor de hidrogen ce pot interacționa, în sistemele date, cu un atom de carbon. Pe această bază rezolvați problema **P₁M**.

R

P₂S Cunoscînd natura legăturii simple, stabiliți dacă este posibilă o rotație relativă a celor două grupări CH_3 în molecula etanului (v. și fig. 38). Cîte poziții stabile sînt posibile ? Dar poziții de maximă instabilitate ?

R

M Care este dispoziția spațială relativă a legăturilor chimice în molecula dată ?

R

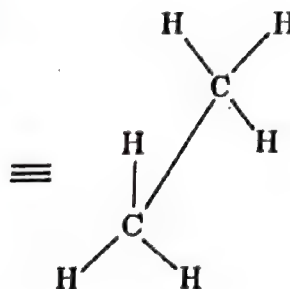
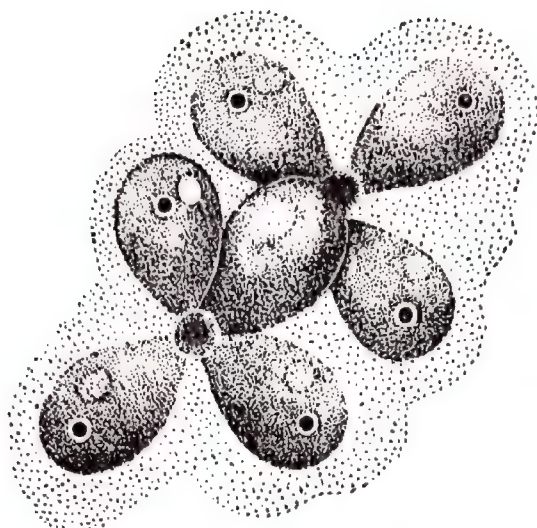


Fig. 38

Considerînd fixă una dintre grupările CH_3 , ce poziții distincte se pot obține pentru cealaltă grupare, dacă o veți roti „formal” în jurul axei ce unește cei doi atomi de carbon?

R

Care dintre aceste poziții vor fi caracterizate de o stabilitate mai mare?

R

I Urmăriți figurile 39.

Considerînd poziția a ca stare inițială, cum se poate ajunge în b ?

R

Ce structuri spațiale se obțin dacă se rotește, „formal” prima grupare CH_3 spre dreapta, pornind de la poziția b ?

R

Care dintre pozițiile a și b sînt mai stabile energetic?

R

Reprezentați grafic variația energiei sistemului chimic în funcție de unghiul de rotație α , pentru $\alpha \in [0, 360]$.

P₃S Datorită posibilităților de rotație ale unor grupări (axa de rotație coincide cu axa ce unește atomii implicați într-o legătură simplă), ciclohexanul (C_6H_{12}) poate exista în două stări (conformații) (fig. 40). Care dintre aceste stări este mai stabilă și de ce?

R

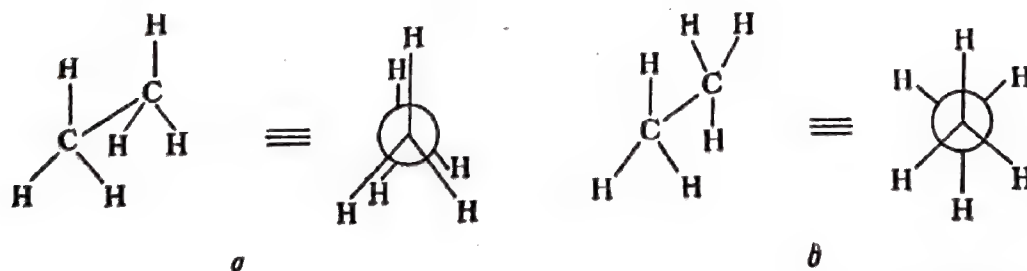
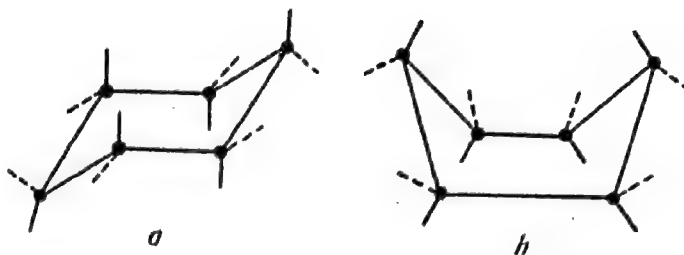


Fig. 39. Poziție eclipsată (a) și poziție intercalată (b) ale grupărilor CH_3 din molecula etanului.

Fig. 40. Conformațiile scaun (a) și baie (b) ale ciclohexanului.



M O stare A a unei molecule este mai stabilă decât o altă stare B , atunci când energia cedată în procesul de obținere a sistemului în starea considerată, A , pornind de la elemente aflate în condiții standard, este mai mare decât pentru B . În problema considerată cele două stări diferă prin poziția spațială relativă a unor grupări. Vor determina aceste poziții interacții suplimentare? În ce caz?

R

I Revedeți soluția problemei P_2 . Reveniți la P_3 și stabiliți care dintre cele două stări presupune intercalarea spațială a atomilor de hidrogen vecini. Reluați P_3S .

P_4S Stabiliți un model de reprezentare simplificată a cicloalcanilor. Care este principiul pe baza căruia se poate realiza un astfel de model?

R

M O modalitate de scriere este dată în problema P_1 . La ce elemente se poate renunța pentru simplificarea scrierii?

R

I Scrieți formulele primilor patru cicloalcani:

a) renunțând la indicarea atomilor de carbon și indicând pe cei de hidrogen;

b) indicând fiecare grupare CH_2 printr-un punct;

c) folosind numai segmente de dreaptă.

R a)

b)

c)

T_1 Revedeți secvența 13 și extrageți, pe două fișe separate, următoarele aspecte despre alcani și cicloalcani: definiție, exemple, formulă generală, structură. Procedați în mod analog și cu celelalte clase de substanțe prezentate în secvențele ce urmează.

T_2 Care este importanța formulelor structurale utilizate pentru reprezentarea sistemelor chimice organice? Ce convenții se acceptă în această reprezentare a sistemelor chimice?

T_3 Cum este influențată stabilitatea sistemelor chimice de creșterea temperaturii?

T_4 Ce materiale vă sînt necesare pentru realizarea unor modele spațiale ale sistemelor chimice? Vă pot ajuta aceste modele în învățarea chimiei?

R_1 a) C_nH_{2n+2} ; b) C_nH_{2n} .

R_2 Da. Sînt posibile trei poziții cu un conținut energetic egal.

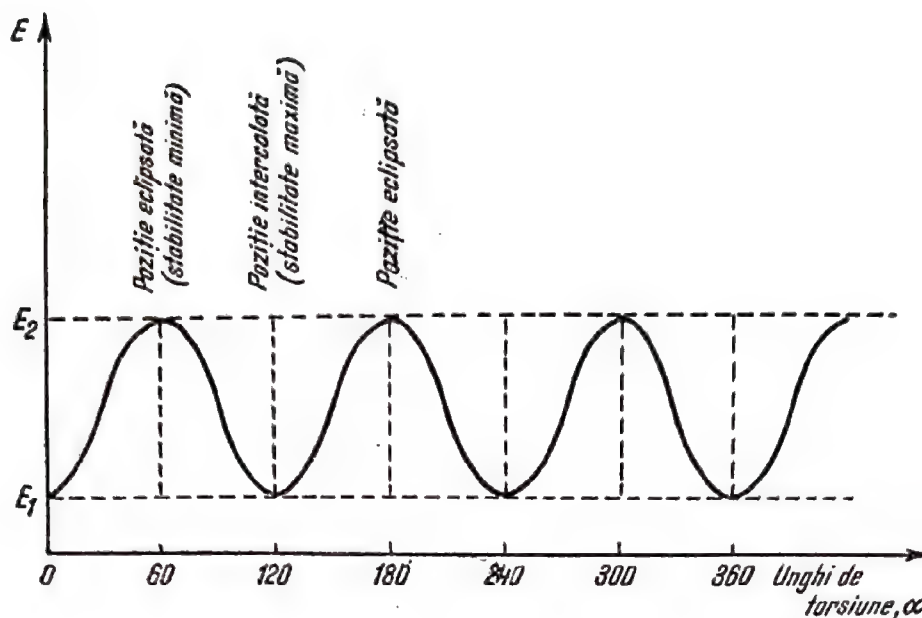


Fig. 41. Variația energiei sistemului la rotația unei grupe $-\text{CH}_3$ în raport cu cealaltă.

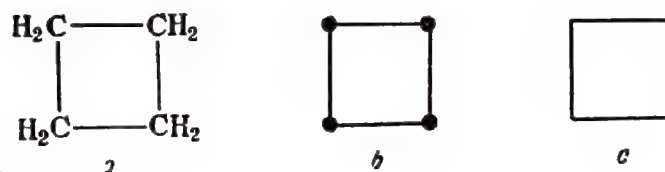


Fig. 42.

R_3 Este mai stabilă forma scaun; toate legăturile $\text{C}-\text{H}$ sînt intercalate, deci repulsii minime.

R_4 Principiul de simplificare a notației: renunțarea la unele aspecte ale structurii chimice pe baza unor convenții formale.

De exemplu, pentru reprezentarea de tip *b*) (v. fig. 42) fiecare punct reprezintă o grupare CH_2 .

Autoverificare — secvența 13

	P_1	P_2	P_3	P_4	
timp	10 min	15 min	20 min	5 min	
S	2	3	4	1	
M	1,5	2	3	0,8	
I	1	1,5	2,5	0,4	
N =					
$7 \leq N \leq 10$	Continuați cu secvența 14.				
$5 \leq N < 7$	Reluați secvența 13.				
$0 \leq N < 5$	Reluați manualul începînd cu secvența 1.				

ALCANI. PROPRIETĂȚI FIZICE

P₁S Să se stabilească o explicație pentru valorile punctelor de topire și de fierbere ale alcanilor, folosind informațiile din tabelul 13.

R

M Valorile date în tabel sînt determinate de una dintre următoarele caracteristici ale sistemelor chimice: *a*) masa moleculară; *b*) energia implicată în interacțiunile dintre sisteme; *c*) suma numerelor atomice ale elementelor; *d*) numărul total al electronilor ce participă la legăturile chimice. Subliniați varianta pe care o considerați corectă și verificați răspunsul în nivelul I.

I *a*), *c*), *d*): Ce valori au mărimile considerate, pentru sistemele izomere?

R

Cum vă explicați faptul că punctele de topire și de fierbere ale acestora diferă? Reveniți la **M**.

b) Determinați natura interacțiilor ce se pot stabili între moleculele de alcani. Dacă nu reușiți, revedeți secvența 5.

P₂S În stare gazoasă alcanii sînt incolori și inodori. Deoarece cu acru formează amestecuri explozive, este necesar ca orice scăpare de gaze să fie sesizată. Imaginați o metodă care să permită sesizarea rapidă a scăpărilor de gaze (alcătuite din unul sau mai mulți alcani: metan, etan, propan, butan, izobutan). Arătați dacă metoda propusă este: *a*) rapidă; *b*) eficientă; *c*) simplă; *d*) sigură; *e*) nu conduce la efecte nedorite.

R

M Care sînt proprietățile ce permit punerea în evidență a unui gaz?

R

Puteți folosi una sau mai multe din aceste proprietăți în soluționarea problemei date? Cum?

R

I Ce proprietăți ne permit evidențierea următoarelor gaze și vapori: *a*) H₂; *b*) O₂; *c*) H₂S; *d*) SO₂; *e*) NH₃; *f*) I₂?

R

Care dintre aceste proprietăți permit decelarea rapidă a gazului?

R

Ce efecte nedorite ar putea prezenta această metodă?

R

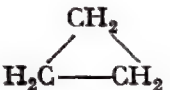
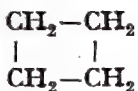
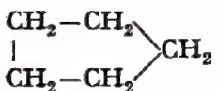
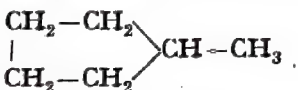
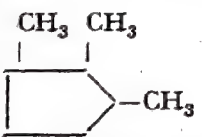
Cum pot fi înlăturate?

R

Cum veți sesiza un amestec de alcani gazoși pe baza acestei proprietăți?

R

P₃S Alcanii și cicloalcanii sînt insolubili în apă și au o densitate mai mică decît a acesteia. Se dizolvă însă în solvenți organici: CS₂, CCl₄, benzen (C₆H₆) etc. Care dintre următoarele explicații este corectă?

Nr. crt.	Formula structurală	Denumirea științifică	P. t. °C	P. f. °C
1	CH_4	metan	-182,5	-161,6
2	CH_3-CH_3	etan	-183,2	-88,6
3	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	propan	-187,6	-42,2
4	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	n-butan	-138,3	-0,5
5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	n-pentan	-129,7	+36,1
6	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	n-hexan	-95,3	68,8
7	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	n-heptan	-90,6	98,4
8	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	n-octan	-56,8	125,7
9	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	n-nonan	-53,6	149,5
10	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	n-decan	-30,3	173,0
11		ciclopropan	-126,9	-33,3
12		ciclobutan	-90,7	+12,9
13		ciclopentan	-93,8	49,3
14		metil-ciclopentan	-142,4	71,8
15		1, 2, 3-trimetil ciclopentan	-112,0	117,5
16	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	metil-propan	-159,6	-11,72
17	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2-metil-butan	-159,9	27,8
18	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	2,2-dimetil-propan	-165,5	9,5

1. La amestecarea unei substanțe A cu o substanță B se pot stabili teoretic următoarele tipuri de interacții: $A \leftrightarrow A$, $A \leftrightarrow B$, $B \leftrightarrow B$. Interacțiile $A \leftrightarrow A$ și $B \leftrightarrow B$ există, desigur, înainte de amestecare. Va fi întotdeauna posibilă stabilirea interacțiilor $A \leftrightarrow B$? Nu. Acestea se vor stabili doar în cazul în care interacțiile $A \leftrightarrow A$ și $B \leftrightarrow B$ sînt asemănătoare ca natură și ca valoare a energiilor implicate. Atunci cînd interacțiile $A \leftrightarrow A$ sînt slabe (exemplu: interacții de tip London) și interacțiile $B \leftrightarrow B$ sînt puternice (exemplu: dipol-dipol) cum este cazul: A — hidrocarburi, B — apă, atunci interacțiile care se stabilesc la suprafața de separare dintre A și B (de tip $A \leftrightarrow B$) nu depășesc interacțiile atractive $B \leftrightarrow B$ (ca energie implicată); substanțele A și B nu se dizolvă.

2. Avînd o densitate mai mică decît apă, deci fiind mai ușoare decît moleculele acesteia, moleculele de alcani nu pot pătrunde printre moleculele de apă și prin urmare alcanii nu vor fi solubili în apă, ci numai în acele substanțe care au valori ale densităților apropiate.

3. Între elementele chimice de natură diferită nu se pot stabili interacții atractive. Prin urmare alcanii se vor dizolva numai în acele substanțe care conțin în moleculă elemente de aceeași natură.

M Analizați cu atenție fiecare explicație. Extrageți premisele acesteia și confrunțați-le cu principiile fundamentale ale chimiei, cu datele pe care le cunoașteți din secvențele anterioare. Urmăriți logica deducțiilor sau inducțiilor realizate în fiecare raționament. Extrageți concluziile pentru fiecare etapă parcursă. Dați exemple care să susțină sau să contrazică explicațiile formulate.

I Dacă indicațiile din nivelul **M** nu au fost suficiente, completați tabelul:

Explicația dată	Elementele componente ale explicației	Premizele explicației	Exemple ce confirmă explicația	Exemple ce contrazic explicația	Concluzii

Acesta vă va permite să surprindeți relativ ușor aspectele esențiale ale problemei.

T₁ Ce utilizări propuneți pentru alcani, știind că aceștia sînt puțin reactivi.

R₁ Răspuns corect: **M b)**. Moleculele n -alcanilor, avînd catene liniare, permit o interacție mai puternică cu alte molecule similare decît izoalcanii corespunzători. Aceștia din urmă au grupări ecranate, deci posibilități de a interacționa mai reduse, prin urmare puncte de fierbere mai coborîte. Analog se explică punctele de topire.

R₂ Se adaugă în amestecul gazos o cantitate foarte mică dintr-o substanță cu miros puternic (de preferință urît mirositoare).

R₃ Este corectă explicația 1.

R_{T1} Alcanii și cicloalcanii lichizi pot fi utilizați ca solvenți în diverse reacții chimice.

Autoverificare — secvența 14

	P ₁	P ₂	P ₃
timp	20 min	12 min	18 min
S	4	3	3
M	3	2	1
I	1	0,5	0,5
N =			
6 ≤ N ≤ 10	Continuați cu secvența 15.		
2 ≤ N < 6	Reluați secvența 14.		
0 ≤ N < 2	Reluați secvența 5 ; reveniți la 14.		

SECVENȚA 15

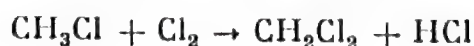
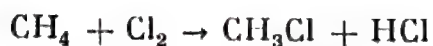
ALCANI. PROPRIETĂȚI CHIMICE

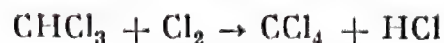
Informații. Mecanism de reacție

În mod frecvent, o transformare chimică presupune mai multe etape, fapt demonstrat de formarea unor sisteme chimice intermediare, puțin stabile. Existența acestor specii intermediare s-a constatat prin metode experimentale indirecte, iar în unele cazuri direct, prin izolarea acestor sisteme, în condiții de lucru controlate.

Desfășurarea detaliată a unei reacții chimice, înțelegând prin aceasta succesiunea etapelor de formare sau rupere a unor legături chimice, de transfer de electroni, atomi, grupări de atomi sau ioni de la un sistem chimic la altul, cât și natura sistemelor chimice intermediare, reprezintă mecanismul reacției.

P₁S Metanul reacționează cu clorul, la lumină, conform următoarelor reacții :





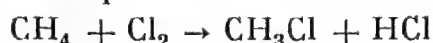
Propuneți un mecanism al acestui proces, știind că prin metode speciale s-au decelat în mediul de reacție următorii radicali: $\text{CH}_3\cdot$, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot$, $\text{CHCl}_2\cdot$, $\text{CCl}_3\cdot$, $\text{Cl}\cdot$. Ce influențe pot exercita asupra procesului peretele vasului de reacție sau moleculele unui gaz inert introdus în acest vas (de exemplu N_2)?

R

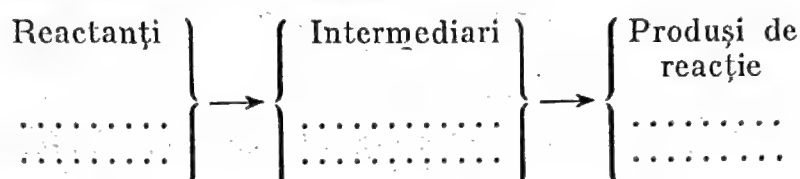
- M** Recitiți informațiile de mai sus. Rețineți definiția mecanismului de reacție și reveniți la problema dată. Analizați separat fiecare din procesele indicate în problemă. Puteți distinge etape diferite ale acestor procese? Care este caracteristica esențială a proceselor descrise?

R

- I** Analizați inițial primul proces:



Completați următoarea schemă:



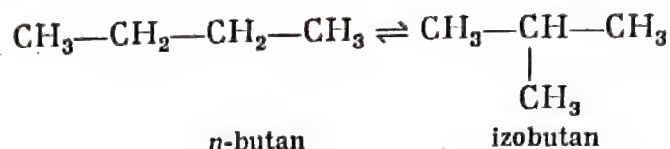
- Care dintre radicalii indicați pot să existe ca intermediari în acest proces?
 - Cum se pot obține acești radicali din moleculele participante la reacție (prin ce transformări se pot obține)?
 - Ce rol au radiațiile electromagnetice?
 - Care este procesul de inițiere al reacției?
 - Cum se vor transforma intermediarii activi în produși de reacție?
 - Prin ce reacții se poate trece din intermediari activi în reactanți?
- Cine poate prelua energia suplimentară în procesul de recombinare a doi radicali?

- P₂S** Prin arderea în aer sau în oxigen a alcanilor se obțin ca produse de reacție CO_2 și H_2O . Să se scrie o ecuație generală a acestui proces. Fie m și n cantitățile de CO_2 , respectiv de H_2O obținute. Cu aceste valori să se determine formula moleculară a alcanului supus reacției de oxidare. Exemplu numeric: $m = 17,6 \text{ g}$; $n = 9 \text{ g}$.

- M** Este util ca înainte de a începe rezolvarea unei probleme să se facă o analiză științifică a acesteia. De exemplu, să se stabilească dacă problema dată este o problemă simplă (trebuie soluționată o singură întrebare) sau complexă (este necesară soluționarea mai multor întrebări). Dacă problema este complexă, stabiliți o formulare separată a fiecărei subprobleme. Sistematizați informațiile date în textul problemei. În ce rapoarte se află aceste informații între ele? Care dintre informațiile date pot servi la soluționarea subproblemelor stabilite?

- I** Pentru scrierea ecuației chimice se poate folosi formula generală a alcanilor. Coeficienții stoechiometrici se pot calcula fie prin analiza procesului redox care are loc, fie prin metoda algebrică. Folosind valorile m și n să se determine formula empirică a hidrocarburii, operând algebric. Cum se poate determina formula sa moleculară? Particularizați pentru exemplele numerice date.

P₃S În prezența AlCl_3 alcanii se izomerizează formînd izoalcani, și reciproc, de exemplu :



Discutați natura acestei reacții. Stabiliți o relație matematică între conținutul de butan (% în volume) și cel de izobutan în mediul de reacție.

M A discuta natura unei reacții înseamnă a formula, a deduce și a explica toate caracteristicile acesteia (caracterul practic total sau reversibil al reacției, numărul și natura sistemelor chimice participante, natura transformărilor ce au avut loc etc.).

I Ce caracteristici ale sistemelor participante se conservă în acest proces ? Ce diferențiază acest proces de tipul de reacții prezentate anterior ? Cum vă explicați că plecînd de la amestecuri *n*-butan — izobutan de compoziții diferite, pentru o temperatură dată, se ajunge în final la un amestec de aceeași compoziție ?

P₄S În procesul de cracare al hidrocarburilor au loc următoarele grupe de reacții :

1. scindarea hidrocarburilor cu mase moleculare mari ;
 2. izomerizarea hidrocarburilor ;
 3. unirea unor sisteme chimice, rezultate prin scindare, cu formarea unor molecule mai mari.
- Presupunînd că într-un proces de cracare a *n*-butanului nu au loc decît reacții de tipul 1 și 2, scrieți formulele tuturor substanțelor care se pot obține prin acest proces. Considerați numai izomerii aciclici.

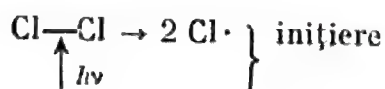
M Analizați separat procesele de tip 1 și 2 și stabiliți structura sistemelor chimice formate prin aceste procese. Care dintre aceste tipuri de transformări trebuie analizat întîi și de ce ?

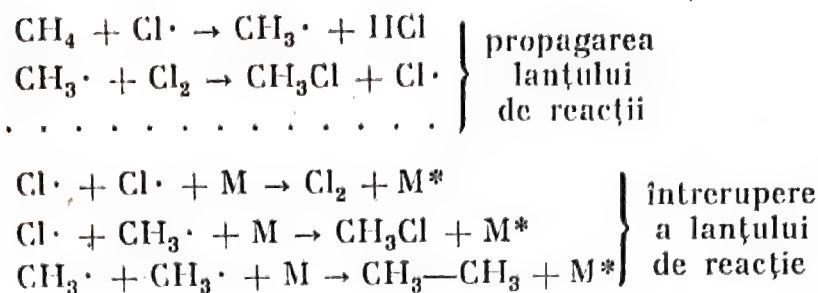
I Ce substanțe rezultă prin scindarea *n*-butanului în fragmente cu 1, 2, 3 și 4 atomi de carbon ?

T₁ Operația de cracare poate fi termică sau catalitică. Folosind informațiile furnizate de problema **P₄**, stabiliți o definiție generală a procesului de cracare. Scrieți o reacție generală pentru un proces de acest tip.

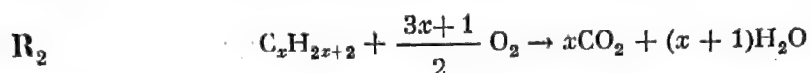
T₂ Completați fișele alcătuite pentru alcani și cicloalcani (v. **T₁**, secvența 13) cu proprietățile chimice și fizice ale acestor substanțe (revedeți pentru aceasta și secvența 14).

R₁ Dintre legăturile chimice prezente în sistemele reactante, energia minimă o are molecula $\text{Cl}-\text{Cl}$: $-58,0$ kcal/mol. Deci radiațiile electromagnetice vor acționa asupra acestei legături, declanșînd procesul prezentat mai jos :





Prin M am notat fie o moleculă de gaz inert, fie peretele vasului de reacție care au rolul de a prelua excesul de energie al radicalilor liberi. Reacțiile de acest tip sînt reacții în lanț și decurg prin intermediul radicalilor liberi, sisteme chimice cu o deosebită reactivitate.



Numărul de moli CO_2 și H_2O obținuți este de $\frac{m}{44}$, respectiv $\frac{n}{18}$, deci :

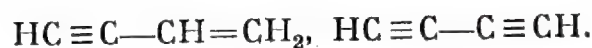
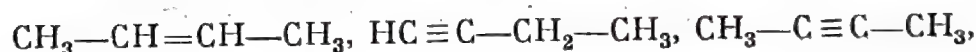
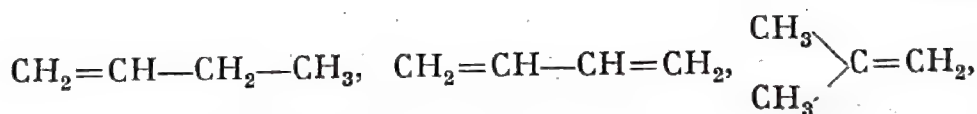
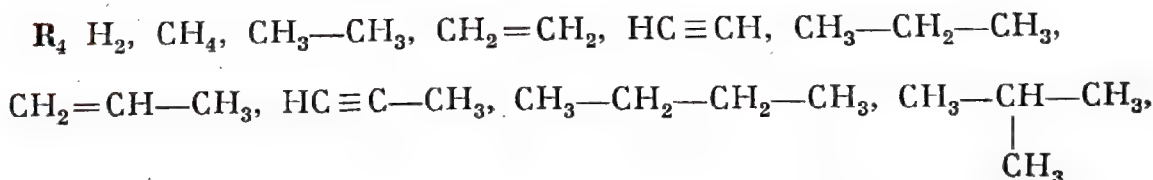
$$\frac{m}{44} : \frac{n}{18} = \frac{x}{x+1}, \text{ de unde : } \frac{9m}{22n} = \frac{x}{x+1} \text{ deci : } x = \frac{9m}{22n-9m}$$

Pentru cazul numeric dat :

$$x = \frac{9 \cdot 17,6}{22 \cdot 9 - 9 \cdot 17,6} = \frac{17,6}{4,4} = 4, \text{ deci : } C_4H_{10}$$

R_3 Reacția dată este o reacție de izomerizare caracterizată de conservarea numărului și a naturii atomilor sistemelor participante la reacție, dar de o schimbare a naturii relațiilor spațiale și a interacțiilor dintre acestea.

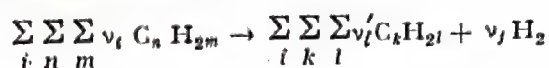
$$V_{butan}\% = 100 - V_{izobutan}\%^*$$



R_{T1} Cracare = proces chimic caracterizat de o schimbare a mărimii și structurii moleculelor de hidrocarburi, sub influența temperaturii, presiunii, catalizatorilor.

* Între cele două hidrocarburi izomere se stabilește un echilibru dinamic caracterizat de o constantă a cantităților de butan și izobutan ce se transformă în unitatea de timp. După cum se va vedea mai departe, la o temperatură dată, starea de echilibru dinamic este caracterizată de un raport constant între concentrația de butan și cea de izobutan.

O ecuație generală a procesului de cracare :



unde v_i , v_i' , v_j reprezintă coeficienții stoechiometrici ai reactanților sau produșilor de reacție.

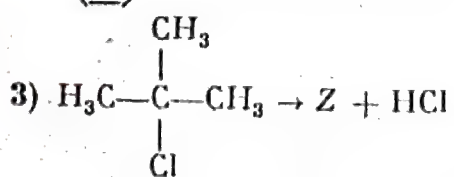
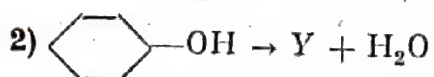
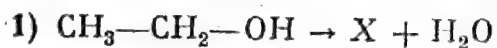
Autoverificare — secvența 15

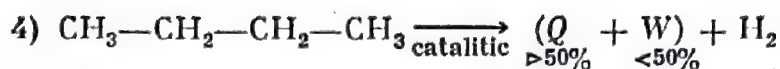
	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄
timp	20 min	10 min	5 min	15 min
S	6	1,2	0,8	2
M	4	1	0,6	1,5
I	2	0,8	0,5	1
N =				
7 ≤ N ≤ 10	Continuați cu secvența 16.			
4 ≤ N < 7	Notați-vă în caiete aspectele esențiale, principalele reacții, proprietăți însușite prin parcurgerea secvențelor din manual ; folosiți aceste notițe cind este cazul ; continuați cu secvența 16.			
0 ≤ N < 4	Reluați secvența 15.			

SECVENȚA 16

ALCHENE. OBTINERE. DEFINIȚIE. PROPRIETĂȚI FIZICE

P₁S Determinați produsele principale de reacție, rezultate în transformările de mai jos (reacții de eliminare) :





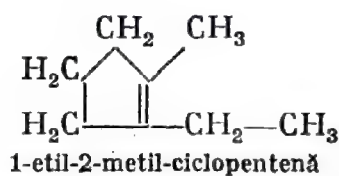
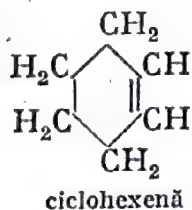
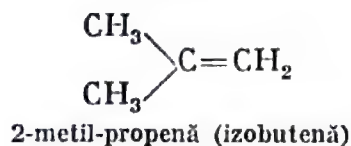
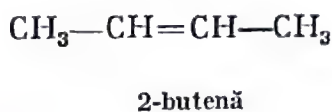
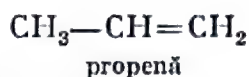
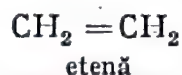
În ce condiții trebuie să se lucreze pentru a îndepărta din mediul de reacție produsele secundare sau pentru a le transforma în alte produse care să nu favorizeze reacțiile inverse. (Ecuatiile date sînt stoechiometrice.)

M Știind că ecuațiile sînt stoechiometrice, stabiliți pentru fiecare din substanțele necunoscute formulele moleculare. Scrieți structurile tuturor izomerilor posibili și alegeți dintre aceștia pe acei care au același schelet molecular cu cel al substanțelor participante la reacție. Ce substanțe vor reacționa ușor cu H_2O și HCl ?

I Fie, de exemplu, cazul 3). Din molecula de derivat halogenat s-au eliminat atom(i) de hidrogen și atom(i) de clor. Astfel au rămas în moleculă atomi hidrogen, atomi clor și atomi carbon. Deci formula moleculară a substanței Z este

Cunoscînd pentru fiecare atom numărul electronilor disponibili pentru a forma legături chimice, scrieți toți izomerii posibili ai substanței Z. Care dintre aceste substanțe se pot obține prin reacția de eliminare descrisă? Stabiliți condițiile în care se va desfășura reacția analizată. În mod asemănător analizați și celelalte reacții chimice. Puteți stabili, pe baza acestor exemple, o regulă generală care să vă permită scrierea oricărei reacții de eliminare?

P₂S Pe baza exemplurilor următoare :



să se stabilească :

- definiția alchenelor ;
- regulile de nomenclatură ale acestora ;
- formula lor generală.

M Pentru punctele *b* și *c* vezi problemele de nomenclatură generală, respectiv alcani.

Încercați să formulați o definiție a definiției. Cu ajutorul acesteia și folosind informațiile date de problemă, definiți alchenele.

I Pentru a formula definiția alchenelor, stabiliți clasa de compuși organici din care fac parte acestea, cît și trăsăturile lor specifice.

P₃S În ce caz se va putea obține, prin ardere, o cantitate de căldură mai mare : *a*) folosind o alchenă ; *b*) folosind un alcan cu același număr de atomi de carbon (vezi tabelul 6) ? Explicați rezultatele obținute.

M Scrieți reacțiile generale de ardere a unui alcan și a unei alchene. Ce factori vor determina diferențierile între valorile termice asociate transformării?

I Considerați un exemplu particular: propena și propanul. Calculați pentru cele două hidrocarburi energia totală a legăturilor chimice. Ce concluzie se impune pe baza acestor rezultate? Ce diferențe cantitative există între produșii de reacție? Contribuie această diferență la creșterea cantității de căldură degajată în reacția de ardere a alcanilor? Generalizați rezultatele obținute.

T₁ Explicați deosebiriile existente între punctele de fierbere și de topire ale alcanilor și cele ale alchenelor corespunzătoare.


Tabelul 14

Denumirea alchenei	P.t. °C	P.f. °C
etenă	−169,15	−103,70
propenă	−185,25	−47,75
1-butenă	−185,34	−6,25
2-metil-propenă (izobutenă)	−140,35	−7,01
1-pentenă	−165,22	+ 29,968
cis-2-pentenă	−151,37	+ 36,94
trans-2-pentenă	−140,235	36,35
propandienă	−136,22	−34,32
1,2-butandiena	−136,19	10,84
1,3-butandiena	−108,915	−4,47

T₂ Care dintre următoarele substanțe pot solubiliza alchenele :

a) CH₄ ; b) H₂O ; c) CCl₄ ; d) benzen (C₆H₆) ; e) ciclohexan ; f) NaCl topită ?

R₁ X : CH₂=CH₂ (etenă)

Y :  (ciclohexenă)

Z : CH₃—C=CH₂ (2-metil-propenă)
 |
 CH₃

Q : CH₃—CH=CH—CH₃ (2-butenă)

W : CH₂=CH—CH₂—CH₃ (1-butenă)

În procesele 1 și 2 se folosește drept deshidrant H_2SO_4 concentrat; procesul 3 decurge în prezența NaOH , iar procesul 4 descrie o reacție de dehidrogenare catalitică.

R₂ Alchenele și cicloalchenele sînt hidrocarburi aciclice, respectiv ciclice care conțin o dublă legătură. Formula generală este $\text{C}_n\text{H}_{2(n-k)}$ unde k reprezintă numărul ciclurilor din sistem. Pentru $k = 0$, rezultă C_nH_{2n} .

R₃ Se obține o cantitate de căldură mai mare în cazul arderii alcanilor.

R_{T1} Vezi **P₁**, secvența 14.

R_{T2} CCl_4 , benzen, ciclohexan. V. și **P₃**, secvența 14.

Autoverificare — secvența 16

	P₁	P₂	P₃
timp	18 min	12 min	20 min
S	3	3	4
M	2	2,5	2
I	1	2	1
N =			
$7 \leq N \leq 10$	Continuați cu secvența 17;		
$4 \leq N < 7$	Reluați secvența 16;		
$0 \leq N < 4$	Reluați lucrarea începînd cu secvența 13;		

SECVENȚA 17

ALCHENE. STRUCTURĂ. IZOMERIE GEOMETRICĂ

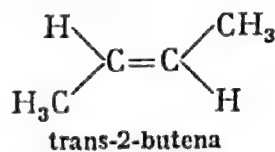
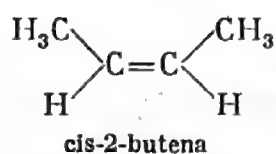
P_{1S} Stabiliți dacă sistemul chimic **X**, determinat în problema **P_{1S}** (secvența 16) este mono-, bi-, sau tridimensional.

M Scrieți formula structurală a sistemului **X**, reprezentînd fiecare pereche de electroni printr-o liniuță (convenția de reprezentare a legăturilor chimice în sisteme sau subsisteme neionice).
Știînd că legăturile duble presupun două orbitale moleculare distincte, deduceți în ce mod vor fi orientate orbitalele moleculare ale legăturilor C—H, astfel încît să se respecte principiul minimei energii.

- I** A. Confectionați din plastilină două sfere mari, de aceeași culoare, care să reprezinte atomii de carbon și patru sfere mici, cu o altă culoare, reprezentând atomii de hidrogen. Uniți aceste sfere cu bețișoare de chibrituri, fiecare bețișor reprezentând o orbitală moleculară de legătură (dacă există în sistem o legătură dublă, distanțați cele două bețișoare). Realizați diverse structuri posibile. Care dintre acestea respectă principiile chimiei?

B. Un model mult mai relevant pentru structura sistemului studiat se poate realiza utilizând șase baloane simple de cauciuc, umplute cu volume egale de aer. Fiecare balon va reprezenta o orbitală moleculară de legătură. Legați baloanele între ele astfel încât punctele de legătură să reprezinte atomii care generează orbitalele moleculare reprezentate. Odată cu terminarea acestei operații baloanele se vor orienta singure în poziția în care sistemul are o maximă stabilitate. Cu acest model stabiliți dacă atomii sistemului studiat pot fi redați grafic: pe o dreaptă (moleculă liniară), în plan (moleculă bidimensională) sau în spațiu (moleculă tridimensională).

- P₂S** Determinările experimentale conduc la concluzia că 2-butena prezintă doi izomeri geometrici:



care în condiții obișnuite nu se pot transforma unul în celălalt. Propuneți o explicație a acestui tip de izomerie și stabiliți natura izomerilor 1 și 2 din tabelul 15.

Tabelul 15

Izomer geometric al 2-butenei	1	2
P.t. (°C)	-138,91	-105,55
P.f. (°C)	3,72	0,88
Moment de dipol	≠ 0	= 0

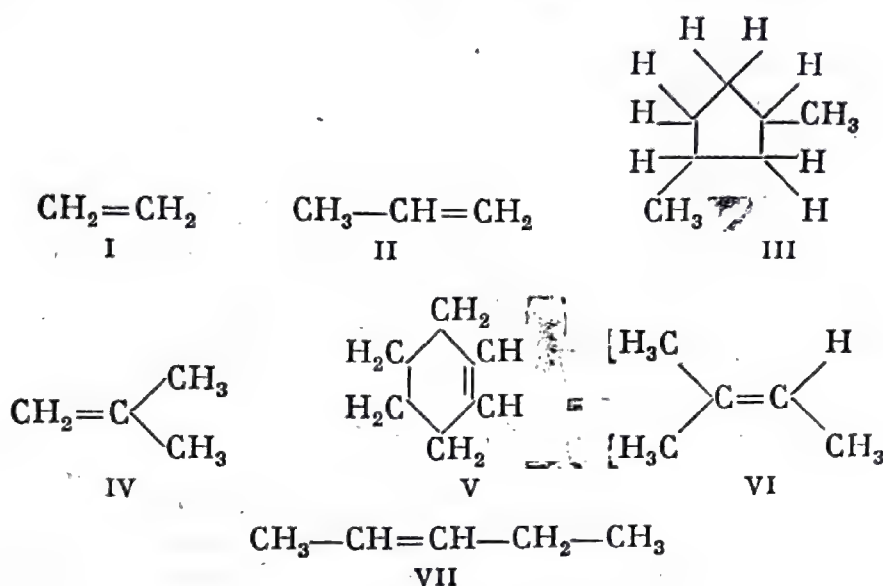
- M** Analizați problema prin comparație cu *n*-butanul. Este posibilă în 2-butenă o rotație a grupărilor =CH—CH₃ în jurul axei de simetrie a legăturii duble carbon-carbon? Dar o rotație a grupărilor —CH₂—CH₃ în *n*-butan?

- I** Sînt corecte explicațiile de mai jos?

1. Cele două grupări metil pot fi situate fie de aceeași parte a legăturii duble (izomer *cis*), interacțiunile fiind maxime, fie de o parte și de alta a dublei legături (izomer *trans*), interacțiunile fiind minime.
2. Izomeria geometrică *cis-trans* în cazul 2-butenei se explică prin faptul că legătura dublă, presupunînd două orbitale moleculare, nu permite o rotație a celor două grupări =CH—CH₃ una în raport cu cealaltă.

3. Atomii de carbon din 2-butenă sînt situați în același plan datorită orientării spațiale a legăturilor chimice, orientare determinată de interacțiunile ce se stabilesc între electronii participanți la legătură. În această situație există două posibilități distincte de orientare a celor două grupări $-\text{CH}_3$ terminale.

P₃S Arătați care dintre moleculele de mai jos au toți atomii de carbon în același plan și care prezintă izomeri geometrici *cis* și *trans* :



Scrieți denumirile științifice ale acestor sisteme.

M Pe baza problemei anterioare stabiliți condițiile necesare și suficiente pentru apariția izomerilor geometrici *cis-trans*. Care dintre substanțele indicate îndeplinesc aceste condiții ?

I Pot apare izomeri *cis-trans* în condițiile în care grupările se pot roti una în raport cu alta, de exemplu în *n*-butan : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$? În ce condiții un schelet molecular poate deveni rigid, astfel încît să nu fie posibilă o rotație relativă a sistemelor sale ? Este suficientă existența unei legături rigide (legătură care nu permite o rotație în jurul său a grupărilor adiacente) sau a unui schelet rigid, pentru apariția izomerilor geometrici ? De exemplu, etena poate prezenta izomeri geometrici ?
 Cu aceste elemente rezolvați problemele din nivelele M și S.

T₁ Credeți că izomerii *cis* și *trans* vor avea proprietăți chimice diferite ? Justificați răspunsul.

T₂ Prin încălzirea în prezența unui catalizator, izomerul *cis* se poate transforma în izomerul *trans*. Procesul invers, de transformare al unui izomer *trans* într-un izomer *cis*, nu are loc decît la iradiere cu radiații ultraviolete. Explicați diferența de comportare a celor doi izomeri.

R₁ Cei șase atomi din etenă se află în același plan (deci molecula este bidimensională).

R₂ Explicații corecte, echivalente între ele : 1 2 și 3.
 Izomer 1 : *cis*-2-butenă ; izomer 2 : *trans*-2-butenă.

R₃ Prezintă izomeri geometrici *cis-trans* următoarele sisteme :

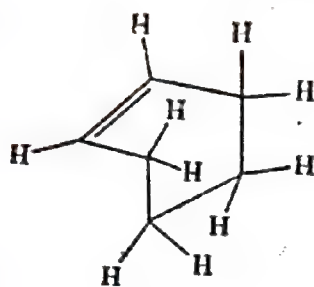
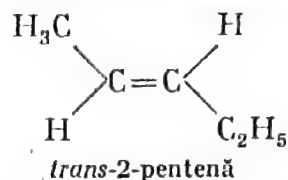
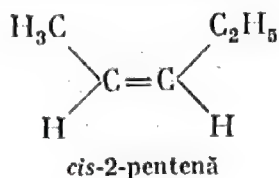
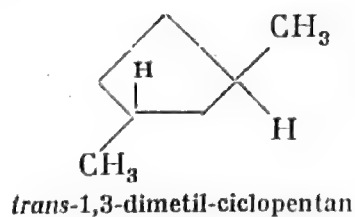
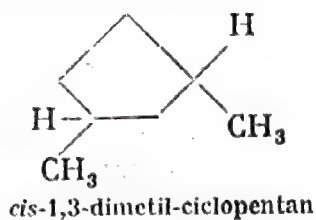


Fig. 43

Sistemele I, II, IV și VI au toți atomii de carbon în același plan. Ciclohexena există numai ca izomer *cis*. Un izomer *trans* (fig. 43) nu este posibil, deoarece tensiunile în ciclu ar fi foarte mari.

R_{T1} Sistemele *cis* și *trans* vor interacționa diferit cu alte sisteme chimice, deci pe lângă proprietățile chimice comune, determinate de caracteristicile structurale comune (prezența unei duble legături, rapoarturi de vecinătate similare între subsisteme componente), vor apărea și proprietăți chimice diferite.

R_{T2} Izomerul *trans* este mai stabil decât izomerul *cis*, interacțiunile repulsive fiind mai mici.

Autoverificare — secvența 17

	P ₁	P ₂	P ₃
timp	20 min	12 min	18 min
S	5	2	3
M	4	1,5	2
I	3	1	1
N =			
7 ≤ N ≤ 10	Continuați cu secvența 18.		
5 ≤ N < 7	Reluați secvența 17.		
0 ≤ N < 5	Reluați secvențele, începând cu 13.		

ALCHENE. REACȚII DE ADIȚIE

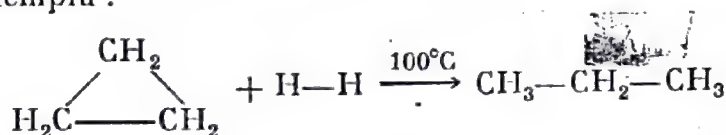
Informație

Reacția de adiție este reacția în care se formează un singur sistem chimic din minimum două sisteme reactante; masa sistemului format este egală cu suma maselor sistemelor participante la reacție.

P₁S Determinați ce număr de molecule simple de tip A—A sau A—B, saturate, poate adăuna o moleculă de alchenă? Care este condiția necesară ca două sisteme chimice să se poată adăuna? Scrieți reacțiile de adiție la etenă ale: a) H₂; b) HOH; c) HCl; d) H₂SO₄. Cum veți denumi produsele de reacție?

R

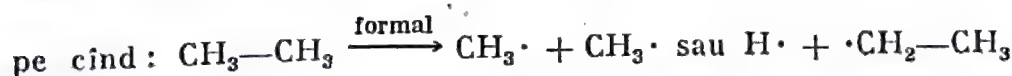
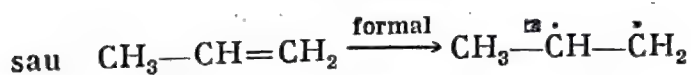
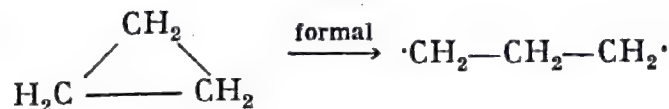
M Pe baza definiției date, analizați un caz particular, de exemplu a). Ce concluzii se pot desprinde din această analiză? Pentru a stabili condiția necesară ca o reacție de adiție să fie posibilă, analizați și următorul exemplu:



I Condiția necesară pentru ca două sisteme X și Y să se adăuneze este una din următoarele:

- ambele sisteme să posedă o dublă legătură;
- un singur sistem să posedă o dublă legătură;
- în unul din sistemele date să existe posibilitatea ca minimum doi electroni să fie folosiți în alte legături chimice, fără ca sistemul considerat să-și piardă integritatea.

De exemplu:

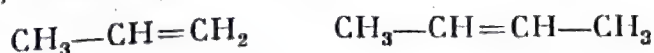


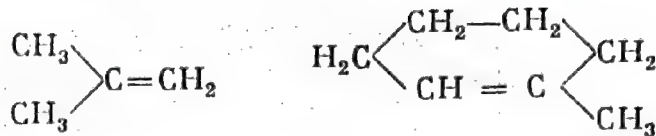
sistemul inițial nu și-a păstrat integritatea (s-a transformat în două sisteme distincte).

Informație.

În anul 1870 Markovnikov formulează o regulă care descrie adiția hidrazilor la alchenele cu structură nesimetrică: atomul de halogen se leagă la atomul de carbon cel mai sărac în hidrogen (cel mai substituit).

P₂S Scrieți reacțiile de adiție ale HBr la:





Propuneți o explicație teoretică pentru regula lui Markovnikov.

R

- M** Scrieți structurile posibile ale sistemelor chimice care se pot obține în urma adității HBr, fără a lua în considerare regula indicată. În ce caz se pot obține mai multe sisteme? Ce raporturi există între sistemele obținute? Ce produși se pot obține în conformitate cu regula lui Markovnikov? Ce factori credeți că pot dirija această reacție într-un anumit sens?

R

- I** Comparativ cu legătura simplă, legătura dublă este caracterizată de o densitate mai mare de electroni pe unitatea de volum. Considerind HBr ca reactant, stabiliți (pe baza caracterului polar al acestui sistem) care dintre cei doi atomi componenți vor interacționa mai întâi cu legătura dublă și de ce.

R

Ce sisteme chimice intermediare pot rezulta în prima etapă a procesului? Scrieți, pentru început, reacția cu $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$.

R

Sistemele chimice intermediare au în general un timp de viață foarte mic. Cu cât timpul de viață al acestuia este mai mic, cu atât este mai mică și probabilitatea ca acesta să interacționeze cu reactantul pentru a forma produsul de reacție. Care dintre cele două sisteme intermediare formate este mai stabil?

Indicație. Pentru a rezolva această subproblemă considerați diferențele de electronegativitate ale elementelor din sistemele intermediare formate și totodată efectele acestor diferențe de electronegativitate: polaritatea grupărilor. Considerentele simple ale însumării vectoriale ale momentelor conduc la concluzia că grupările CH_3- și C_2H_5- au momente de dipol apropiate, însă mult mai mari decât momentul de dipol al legăturii H—C.

R

Cum va fi influențată reacția de aditie de stabilitatea diferită a celor două sisteme chimice intermediare (v. și principiile chimiei)?

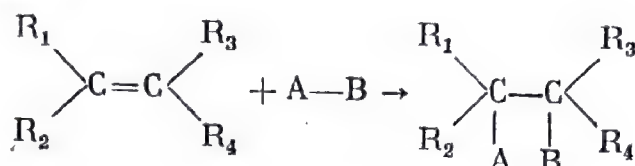
R

T₁ Pe baza soluției date la problema **P₂**, reformulați regula lui Markovnikov, astfel încât gradul de generalitate al acesteia să se extindă.

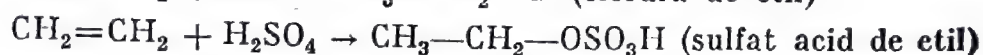
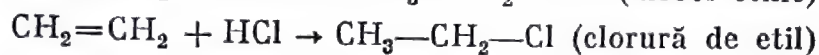
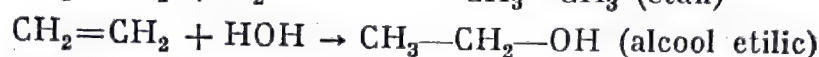
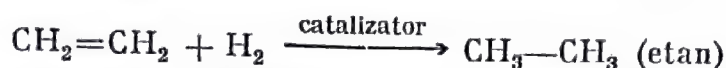
T₂ Scrieți și explicați, folosind și informațiile stabilite prin rezolvarea problemei **P₂**, reacția de aditie a HCl la $\text{F}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Se poate explica această aditie pe baza regulii lui Markovnikov? Dar pe baza regulii formulate în **R_{T2}**?

T₃ Ce concluzii se desprind din problemele **P₂**, **T₁** și **T₂** și din soluțiile pe care acestea le implică, privitor la raporturile dintre teorie și experiment în chimie.

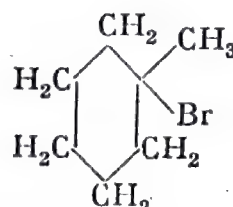
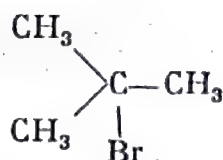
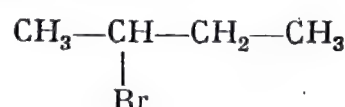
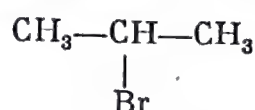
R_1 O moleculă de alchenă poate adăuga o singură moleculă saturată de tip A—A sau A—B :



Condiția necesară ca două sisteme chimice să se poată adăuna este **I c.** Ecuațiile reacțiilor de adăuie cerute sînt următoarele :



R_2 În urma reacției de adăuie se obțin sistemele :

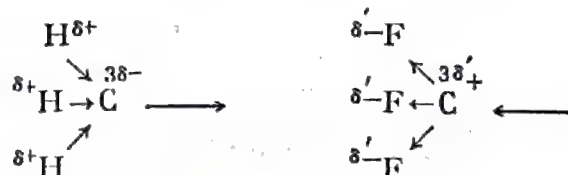


Mecanismul reacției, pentru unul dintre cazurile date, este prezentat în figura 44. Intermediarul I are o stabilitate mai mare decît intermediarul II și, conform principiului minimei energii, se va forma cu o probabilitate mai mare. Intermediarul II este mai puțin stabil și, prin urmare, probabilitatea ca acesta să se transforme în sistemul intermediar care l-a generat, înainte de a reacționa cu ionul Br^- , este mai mare decît pentru intermediarul I. Din această cauză se formează întotdeauna în amestecul de reacție atît $CH_3-CH-CH_3$ cît și $CH_3-CH_2-CH_2-Br$, însă conținutul în 2-brom-propan

$\begin{array}{c} | \\ Br \end{array}$ este mult mai mare.

R_{T1} Probabilitatea ca un reactant să interacționeze cu un sistem chimic intermediar este cu atît mai mare cu cît acest sistem intermediar este mai stabil.

R_{T2} Gruparea metil exercită un efect respingător de electroni, efect explicat prin diferența de electronegativitate între hidrogen și carbon, pe cînd gruparea trifluor-metil exercită un efect atrăgător de electroni.



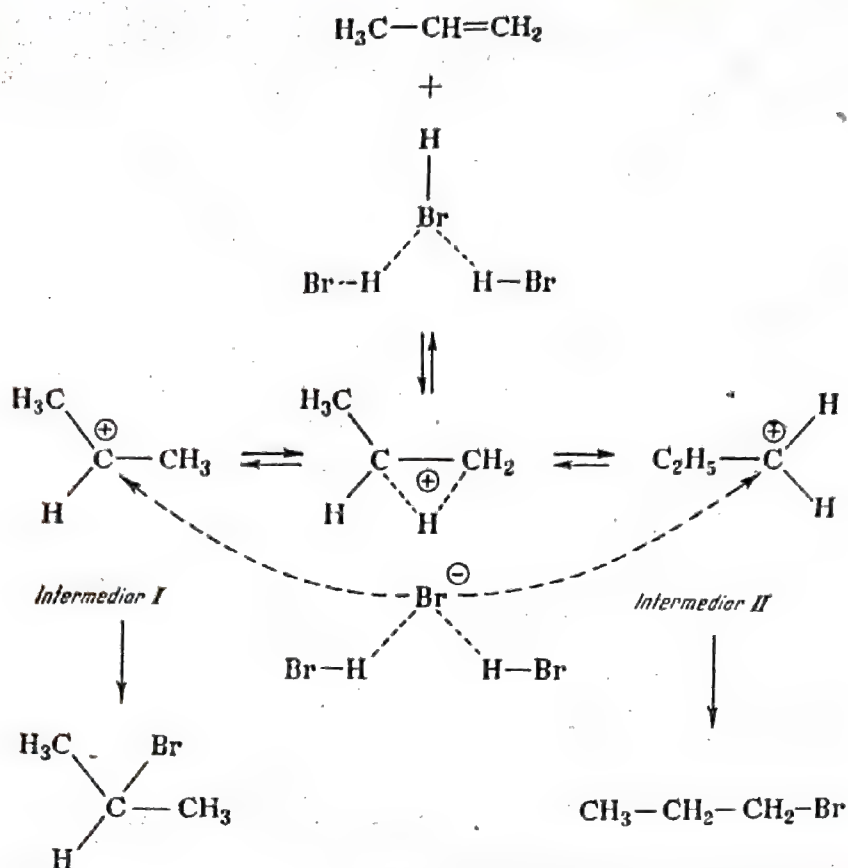
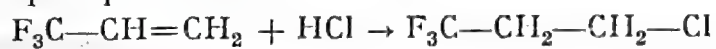


Fig. 44

Pe baza acestei diferențieri, cât și a discuțiilor de mai sus, se pot stabili cu ușurință etapele procesului:

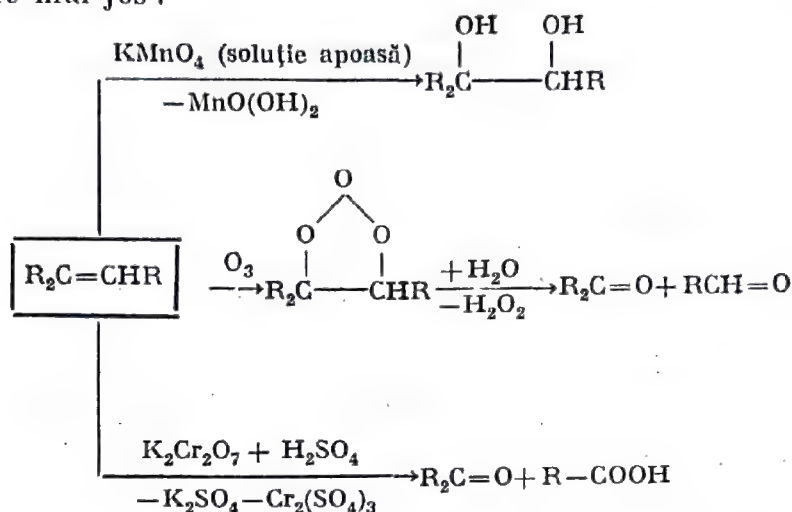


Autoverificare — secvența 18

	P ₁	P ₂
timp.	15 min	35 min
S	2	8
M	1,5	7
I	1	4
N =		
7 ≤ N ≤ 10	Continuați cu secvența 19.	
5 ≤ N < 7	Reluați secvența 18.	
0 ≤ N < 5	Reveniți la secvența 1.	

ALCHENE. REACȚII DE OXIDARE

P₁S Alchenele pot fi oxidate prin diverse metode, conducând, în funcție de natura agentului oxidant, la diverși produși de reacție, conform schemei date mai jos :



Scrieți ecuațiile chimice complete ale celor trei procese oxidative și discutați procesele redox care au avut loc. Care dintre reacțiile indicate pot servi la determinarea poziției dublei legături în alchene ?

M Stabiliți pentru fiecare caz reactanții și produșii de reacție. Ce elemente își schimbă starea de oxidare în aceste procese ? Stabiliți coeficienții stoechiometrici ai reactanților și produșilor de reacție pe baza conservării sarcinilor electrice în ansamblul sistemelor participante la proces.

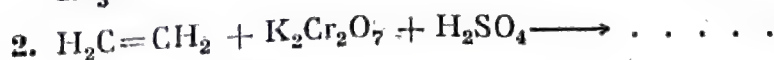
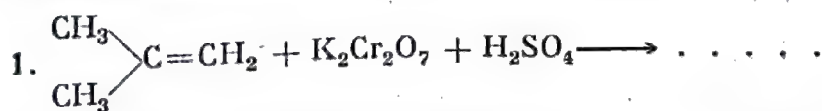
I Calculul stărilor de oxidare formale se face pe baza unor convenții care se fundamentează pe diferențele de electronegativitate între diferite elemente chimice. Stările de oxidare nu reflectă însă sarcina reală a elementelor în sistemele din care fac parte fiind doar un auxiliar de calcul și se determină pe baza convenției de a se atribui hidrogenului starea de oxidare 1+ și oxigenului starea de oxidare 2—.

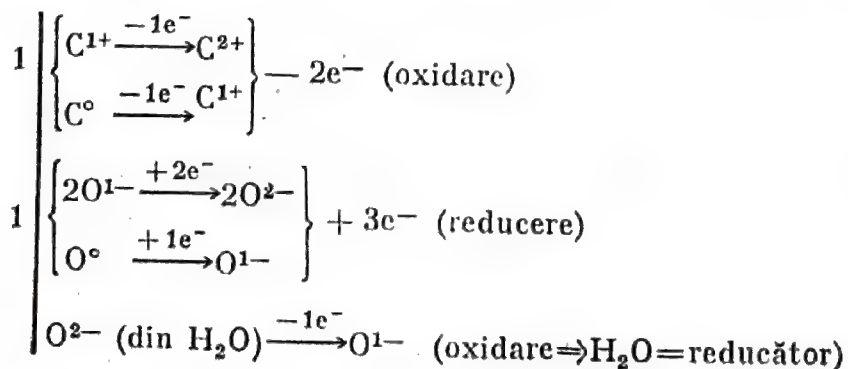
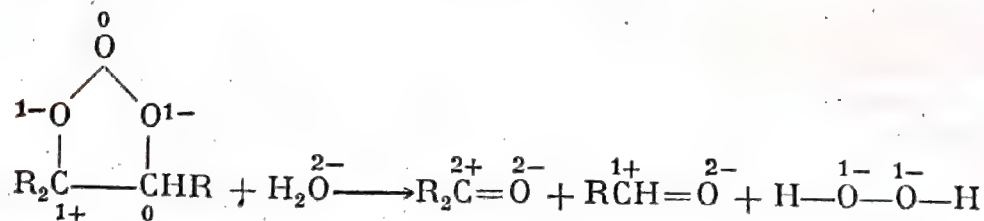
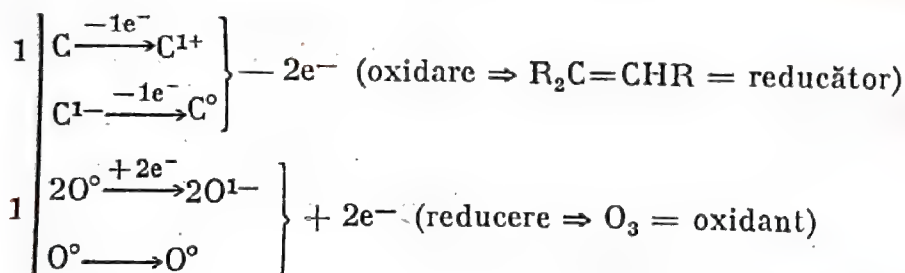
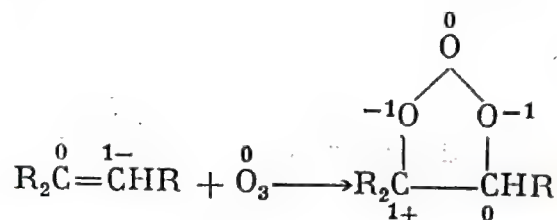
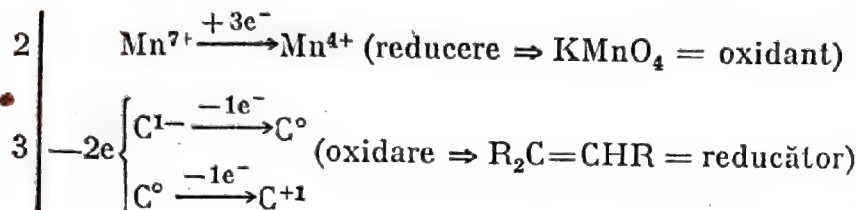
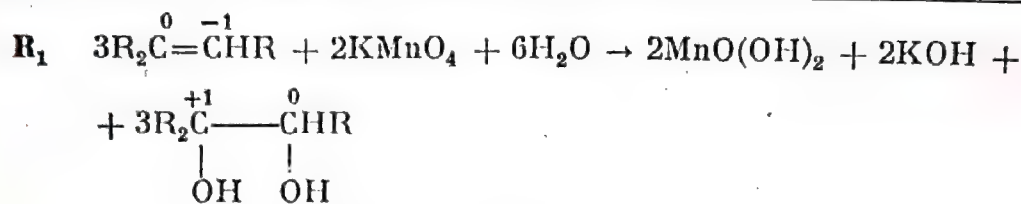
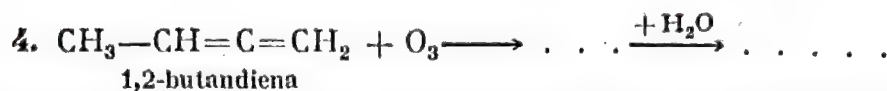
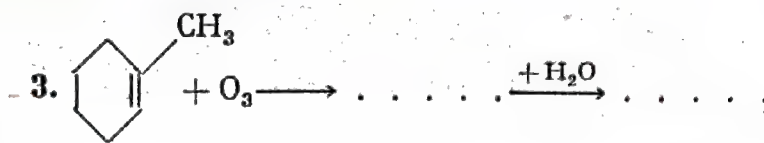
Atunci când într-un sistem cu sarcină nulă se găsesc elemente de același fel acestea primesc starea de oxidare zero : H—H, O—O, Cl—Cl. Pentru sistemele cu alte elemente în afară de carbon și hidrogen, starea de oxidare formală se calculează astfel încât suma algebrică a stărilor de oxidare ale elementelor sistemului să fie egală cu sarcina sistemului în ansamblul său. De exemplu : $\text{C}^{4-}(\text{H}^+)_4$, $(\text{H}^+)_3\text{C}^3--\text{C}^3-(\text{H}^+)_3$, $\text{K}^+\text{Mn}^{7+}(\text{O}^{2-})_4$, $(\text{H}^+)_2\text{C}=\text{O}^{2-}$, $(\text{H}^+)_3\text{C}^3--\text{C}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{H}^+$, C^{4+} , $(\text{O}^{2-})_2$.



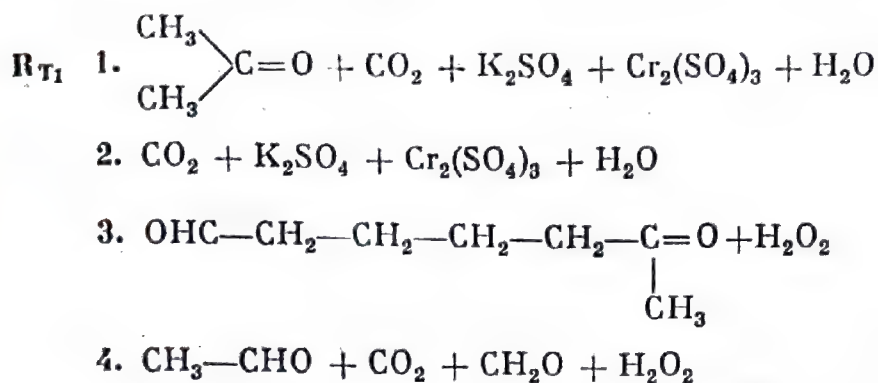
Cu aceste informații suplimentare, rezolvați **P₁M**.

T₁ Stabiliți substanțele rezultate din următoarele procese :





În mod analog se determină starea de oxidare și în ultimul proces indicat.



Autoverificare — secvența 19

P ₁	S	M	I
timp : 50 min	10	8	6
N = 10 N = 8	Continuați cu secvența 20.		
N = 6	Reanalizați problema din secvența 19 ; treceți apoi la secvența 20.		
N = 0	Reluați manualul, începând cu secvența 13.		

SECVENȚA 20

DIENE

P₁S Prin oxidarea cu ozon, urmată de hidroliză, a unui amestec de două diene ($A : B = 1 : 2$, raport molar), se obțin substanțele $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CHO}$ (metil-glioxal), $\text{OHC}-\text{CHO}$ (glioxal), CH_2O (aldehidă formică) și H_2O_2 , respectiv în raportul molar : 1 : 2 : 6 : 6. În soluție, *B* adăunează Br_2 formînd, într-o primă etapă, un amestec de doi derivați dibromurați (80% 1,4-dibromderivat și 20% 3,4-dibromderivat) care pot adăuna Br_2 trecînd într-un produs saturat. Să se stabilească : 1) formulele structurale ale sistemelor *A* și *B* și denumirile lor științifice ; 2) ecuațiile reacțiilor de obținere ale celor două diene din hidrocarburile cu același schelet de atomi de carbon ;

3) explicația reacției de adiție a bromului, cât și structura derivaților bromurați.

R 1)
2)
.....
3)
.....

M Recitiți cu atenție problema și separați toate întrebările distincte la care trebuie să răspundeți. Care dintre acestea trebuie soluționată întâi, astfel încât să permită stabilirea soluțiilor celorlalte întrebări?

R

Ce date ar trebui să cunoașteți pentru a stabili soluția?

R

Ce analogii se pot face?

R

În ce secvență ați întâlnit transformări asemănătoare?

R

Se pot folosi datele respective, sau o parte dintre ele? Cum se pot aplica în noul caz? Ce deosebiri există față de situațiile cunoscute?

R

I Scrieți reacția de oxidare cu ozon și hidroliză a produsului format pentru propenă.

R

Discutați această reacție.

R

Reveniți la problema P₁. Câte molecule din substanțele indicate vor rezulta, dacă în reacție vor intra o moleculă A și două molecule B?

R

Care substanță rezultă cu siguranță din oxidarea și hidroliza substanței A?

R

Ce posibilități de reprezentare a substanțelor A și B există, astfel încât să se respecte condițiile raporturilor molare date?

R

Puteți determina cele două diene prin analogie cu proprietățile alchenelor? Ce indicații suplimentare vor fi necesare?

R

Determinați hidrocarburile care au același schelet de atomi de carbon cu dienele stabilite ?

R

Ce etape presupun reacțiile de obținere a dieneilor din acestea ?

R

Prin analogie cu metodele de obținere ale alchenelor puteți scrie și alte reacții de obținere ? În ce condiții vor avea loc ?

R

Determinați, pe baza diferenței între electronegativitățile elementelor, centrele cu sarcini spațiale parțiale din sistemul B.

R

Ce influență au acestea asupra reacției de adiție a bromului ?

R

Ce intermediari se vor forma ?

R

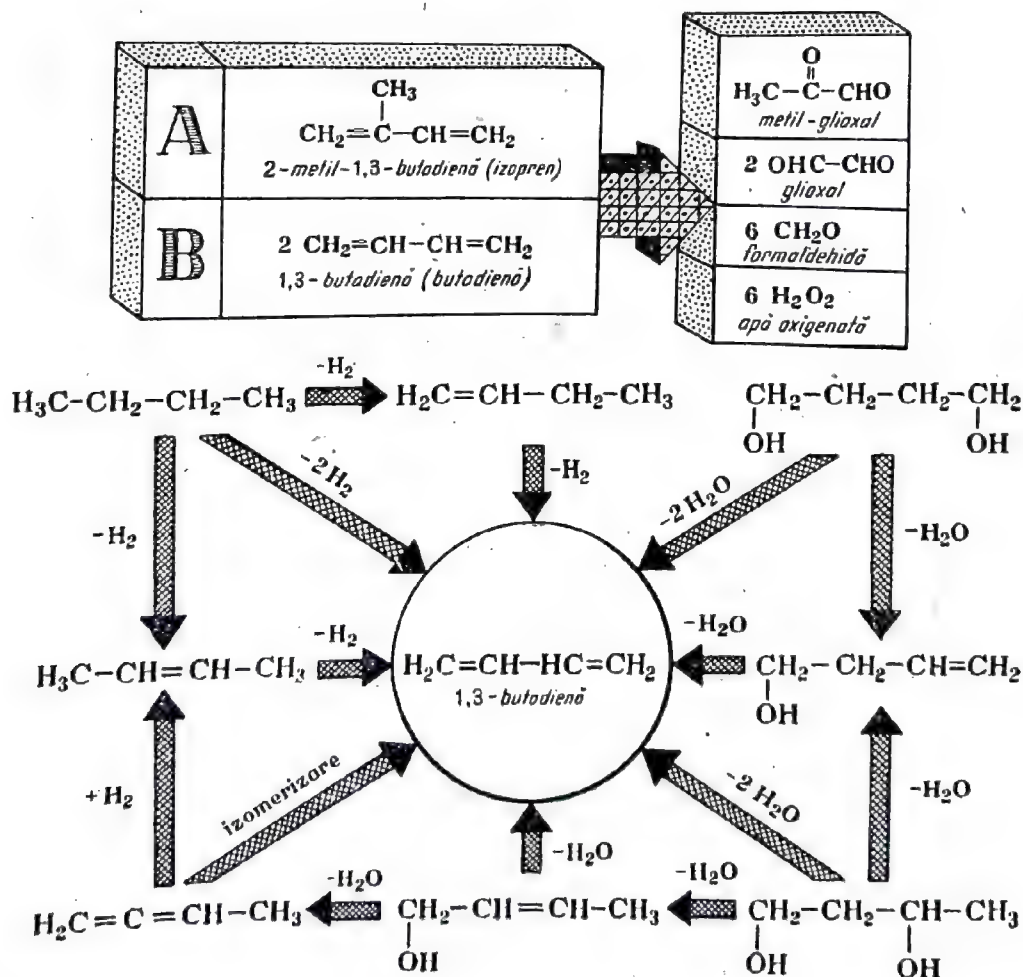
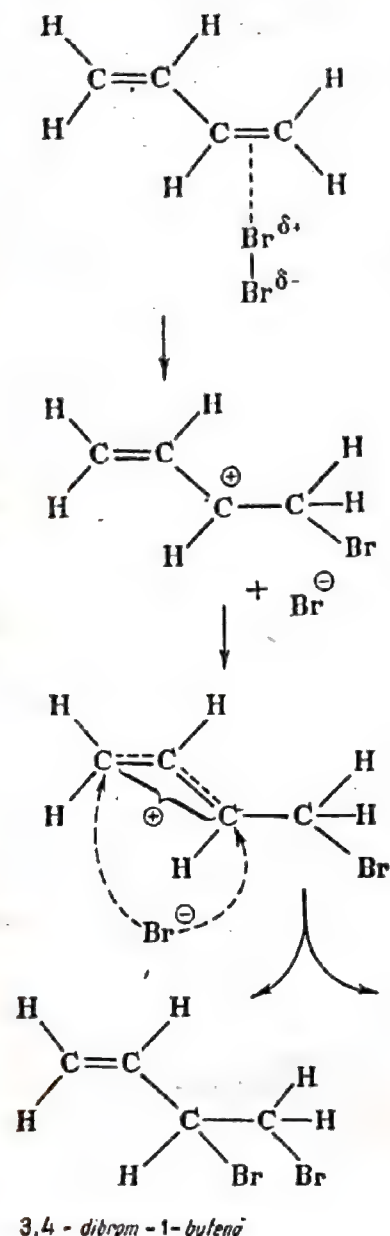


Fig. 45



T₁ Scrieți reacțiile de adiție la butadienă și izopren ale următoarelor sisteme: a) HCl; b) HBr; c) H₂; d) Cl₂.

T₂ Ce sistem chimic conduce prin oxidare cu ozon și hidroliză la CO₂ și H₂O₂, în raportul molar: 3 : 2? Dar la CH₂O : CO₂ : H₂O₂ în raportul molar 2 : 1 : 2?

R₁ Folosind indicațiile problemei referitoare la reacțiile de oxidare și hidroliză, cit și la adiția bromului la substanța B, se obțin rezultatele din figura 45 de pe pagina 115.

În mod analog reacțiilor ce decurg cu eliminarea de apă, se pot desfășura reacțiile de eliminare ale hidracizilor HCl, HBr. Metodele de obținere ale izoprenului sînt similare acestora.

Adiția bromului la 1,3-butadienă se explică în modul arătat pe figura 46 :

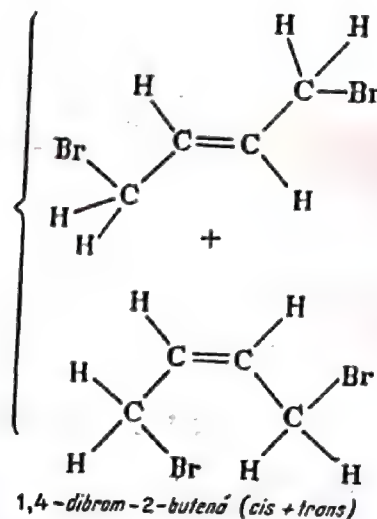


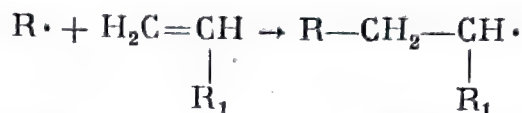
Fig. 46

Autoverificare — secvența 20

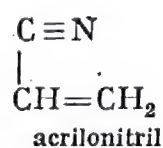
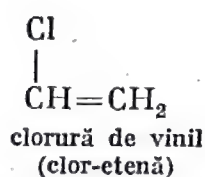
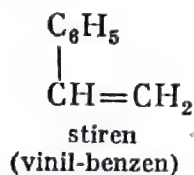
P ₁	S	M	I
timp : 50 min	10	8	4
N = 10 N = 8	Continuați cu secvența 21.		
N = 4	Reluați secvența 20 și încercați să stabiliți cauzele care nu v-au permis rezolvarea problemei numai pe baza informațiilor din nivelul S; continuați apoi cu secvența 21.		
N = 0	Reluați lucrarea, începînd cu secvența 13.		

POLIMERIZARE. PRINCIPII

P₁S Un sistem chimic nesaturat (de exemplu o alchenă), numit monomer, prin reacție cu un radical activ R·, se transformă într-un nou radical, R·', conform reacției :



care poate reacționa cu o nouă moleculă nesaturată etc. Se formează astfel sisteme macromoleculare, numite polimeri. După modelul prezentat, scrieți reacțiile de polimerizare ale următorilor monomeri :

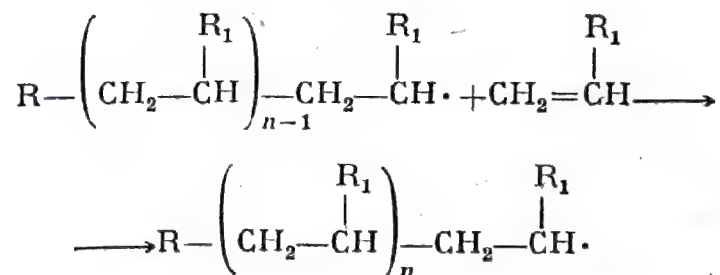


Ce caracteristică structurală este necesară pentru ca un sistem chimic să se poată polimeriza ? Cum credeți că se va stabili radicalul macromolecular format ?

M Continuați să scrieți secvența reacțiilor inițiate de radicalul R· și stabiliți prin inducție o ecuație generală a unei etape a procesului de polimerizare. Particularizați aceste ecuații pentru monomerii indicați. Se poate forma un polimer dacă se folosește ca monomer o moleculă saturată ?

Un radical este întotdeauna foarte reactiv. Pe baza structurii radicalilor formați în mediul de reacție, determinați toate posibilitățile de transformare a acestora în molecule neutre. (Radicalul H· este puțin probabil să apară ca intermediar, datorită unei reactivități deosebite).

I Cu indicațiile date în problemă se poate scrie ecuația :



Particularizați această ecuație pentru exemplele indicate. Macroradicalii formați vor fi egali ca mărime ? Știind că radicalii formați pot să se stabilizeze fie prin unirea a doi radicali, fie prin transferul unui atom de hidrogen de la un radical la altul, să se indice dacă macromoleculele obținute vor fi ramificate și să se reprezinte aceste procese prin ecuații chimice.

P₂S Prin analogie cu mecanismul reacției de clorurare a metanului, indicați un mecanism de polimerizare radicalică (puteți folosi pentru monomer o formulă generală sau una dintre formulele date în P₁). Cum va decurge polimerizarea dacă inițiatorul reacției este un : a) cation ; b) anion ? Este posibil să oprim o reacție de polimerizare declanșată ? În ce mod ?

M Care sînt etapele procesului de clorurare a metanului ? Se pot considera aceleași etape pentru polimerizare ? Sînt valabile aceste concluzii în cazul unei polimerizări cationice sau anionice ? Care sînt intermediarii activi ce contribuie la propagarea reacției ?

Stabiliți principiul pe baza căruia să putem opri o reacție chimică.

I Scrieți reacțiile de inițiere, propagare și întrerupere ale procesului de polimerizare. Revedeți cauzele unei transformări chimice și condițiile de desfășurare ale acesteia. Pentru a opri o reacție, vom acționa asupra cauzelor sau asupra condițiilor de reacție ?

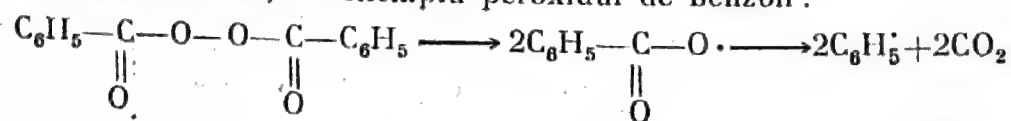
P₃S Analizînd specificul interacțiilor care intervin, explicați următoarele proprietăți ale polimerilor alcătuiți din macromolecule filiforme : a) stare amorfă ; b) nu se topesc la temperaturi fixe ; la încălzire se înmoaie putînd fi turnați în forme metalice iar la răcire se întăresc (termoplastice) ; c) sînt solubili în anumiți dizolvanți organici, însă solubilizarea este progresivă : polimerul se îmbibă încet cu dizolvanț mărindu-și volumul și apoi se dizolvă ; d) rezistență mecanică mare ; e) izolatori electrici și termici. Propuneți, pe baza acestor proprietăți, cît mai multe utilizări practice ale polimerilor.

M Analizați separat fiecare proprietate. Care este natura interacțiilor ce o determină ? Cum pot fi corelate acestea cu structura macromoleculelor ? Ce proprietăți pot fi explicate pe baza acelorași elemente structurale ?

I Sînt egale între ele macromoleculele unui polimer ? Ce rezultă din acest fapt ? Dar din faptul că macromoleculele sînt filiforme ? Solubilizarea progresivă se explică prin : a) pătrunderea treptată a moleculelor de dizolvanț printre macromolecule ; b) stabilirea unor interacții slabe între macromolecule și moleculele dizolvanțului ; c) viteza mică a procesului ?

Cum se explică proprietatea metalelor de a conduce curentul electric ? Dar căldura ? Ce condiții sînt necesare pentru ca acest transport de sarcină, respectiv căldură, să fie posibil ? Îndeplinesc polimerii aceste condiții ?

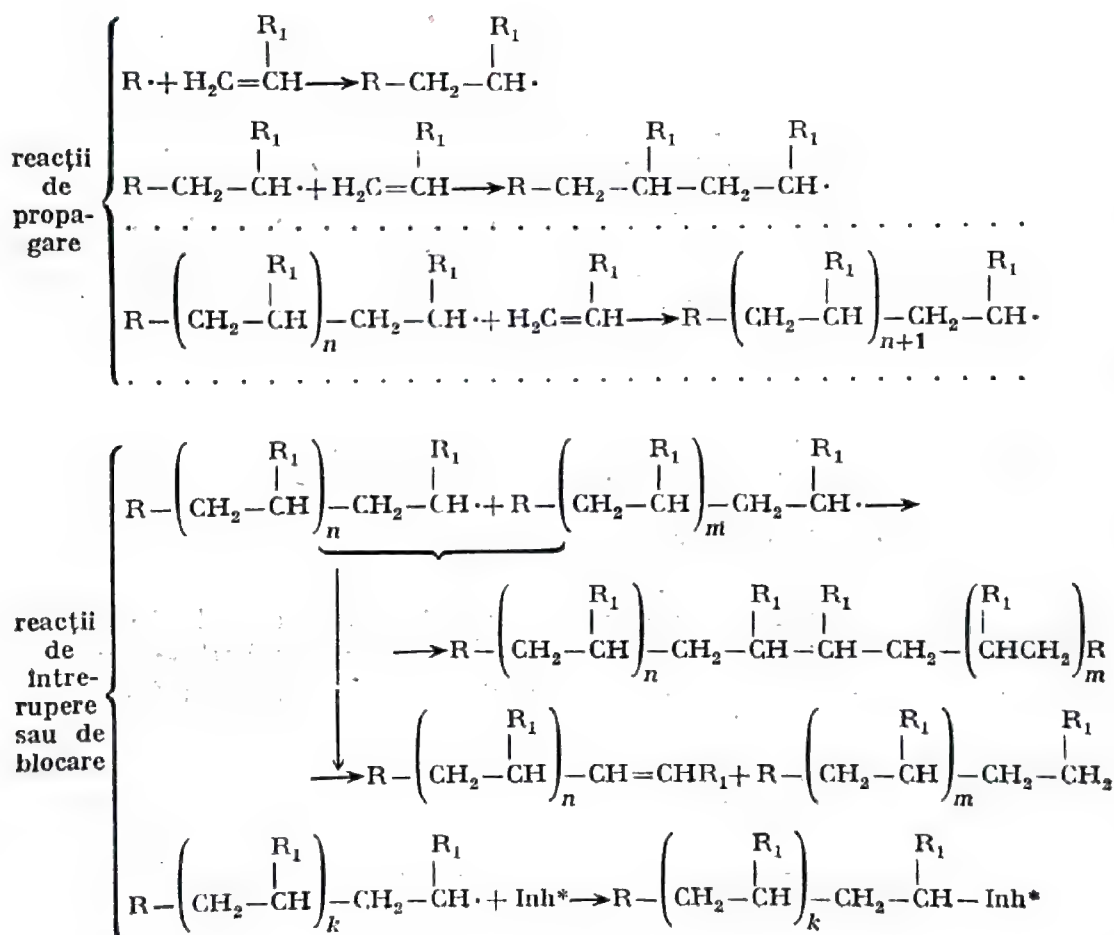
T₁ Radicalii R• care inițiază reacția de polimerizare, se obțin prin descompunerea, la o temperatură joasă, a moleculelor de inițiator, molecule care au o legătură chimică slabă, de exemplu peroxidul de benzoil :



În ce raport cantitativ trebuie să se amestece inițiatorul cu monomerul, astfel încît gradul de polimerizare să fie cît mai ridicat (prin grad de polimerizare se înțelege numărul mediu de molecule de monomer care formează polimerul) ?

R₁ Reacțiile de polimerizare sînt de fapt reacții de poliadiție și prin urmare caracteristica structurală necesară (desigur nu și suficientă) este cea întilnită la secvența 17.

Radicalul macromolecular format se poate stabiliza : a) prin cuplare cu un alt radical ; b) prin cedarea unui atom de hidrogen unui alt radical.



R₃ Datorită specificului procesului de polimerizare, macromoleculele formate au lungimi diferite, prin urmare polimerul se comportă ca un amestec de hidrocarburi superioare care nu are un punct fix de topire și se găsește în stare amorfă.

Electronii ce determină legăturile chimice, fiind localizați, nu pot contribui la transportul curentului electric.

* Inh = inhibitor

R_{T_1} Gradul de polimerizare mediu al macromoleculelor este invers proporțional cu cantitatea de inițiator folosită.

Autoverificare — secvența 21

	P_1	P_2	P_3
timp	10 min	14 min	26 min
S	2	3	5
M	1,5	2	4
I	0,5	1	3
$N = \dots\dots\dots$			
$7 \leq N \leq 10$	Continuați cu secvența 22.		
$5 \leq N \leq 7$	Revedeți principalele cunoștințe despre alchene; treceți apoi la secvența 22.		
$0 \leq N < 5$	Reluați secvența 21.		

SECVENȚA 22

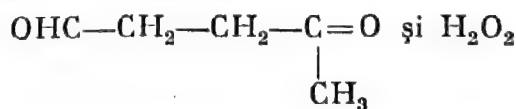
POLIMERI. REPREZENTANȚI

P_1S Proprietățile polietenei diferă în funcție de condițiile în care a fost obținută. Analizați cele două procedee descrise mai jos și explicați deosebiriile dintre proprietățile sortimentelor de polietenă obținută în fiecare caz.

Tabelul 16

Procedeele folosite	Proprietățile polietenei obținute
Se polimerizează etena lichidă la o presiune de 1 000–2 000 atmosfere și temperatură joasă, cu O_2 ca inițiator.	<ul style="list-style-type: none"> — polimer cu catenă ramificată — produs amorf — grad de polimerizare mediu $n = 1\,800$ — punct de topire 112–115°C — densitate 0,92–0,93 g/cm³
Polimerizarea etenei la temperatură și presiune normală, cu un agent de polimerizare organo-metalic: $Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4$ (K. Ziegler, 1953) sau $C_5H_{11}Na + TiCl_4$ (C. D. Nenitescu)	<ul style="list-style-type: none"> — polimer cu catenă liniară — produs cristalin — grad de polimerizare $n = 2\,300$ — punct de topire 135°C — densitate 0,95 g/cm³

- M** Diferența între proprietățile celor două sortimente de polietenă se explică prin interacțiunile deosebite care apar între sistemele macromoleculare ce le constituie, determinate de caracteristici structurale diferite. Care sînt aceste caracteristici structurale? Ce cauze determină apariția lor? Care dintre procedeele descrise este mai avantajos?
- I** Comparați proprietățile celor două sortimente de polietenă. Precizați exact natura deosebirilor care există între acestea. Care dintre proprietățile date reprezintă direct caracteristici structurale? Pot explica aceste caracteristici structurale celelalte proprietăți? Stabiliți deosebirile existente între cele două procedee de polimerizare folosite. Se deosebesc acestea prin cauzele polimerizării, sau prin condițiile în care se desfășoară polimerizarea? Cum determină aceste deosebiri obținerea unor sisteme macromoleculare deosebite între ele? Ce asemănări există între cele două procedee? Dar între cele două sortimente de polietenă?
- P₂S** Calculați volumul de gaz metan (în m³) necesar pentru a obține, la un randament global al proceselor de 60%, 10 t de policlorură de vinil.
- M** Scrieți ecuațiile chimice ale proceselor care au loc. Efectuați calculele pe baza stoechiometriei acestor ecuații. Imaginați o modalitate de calcul care să vă permită stabilirea rapidă a soluției.
- I** Care este cantitatea teoretică (în kg) de policlorură de vinil care s-ar fi obținut la un randament de 100%? Din ce număr de kmoli CH₂=CH—Cl s-ar fi putut obține aceasta? Ce număr de kmoli CH₄ sînt necesari pentru obținerea acestei cantități de CH₂=CH—Cl? Se poate calcula volumul de CH₄ (în m³) dacă se cunoaște numărul de kmoli? În ce mod?
- P₃S** Știind că masa moleculară a polistirenului este cuprinsă între 250 000 și 1 000 000, să se determine gradul său de polimerizare.
- M** Ce reprezintă gradul de polimerizare al unui polimer? Ce informații sînt necesare pentru calcularea acestuia? Sînt date în problemă aceste informații? Dacă răspunsul este negativ, cum le puteți obține pe baza datelor incluse în problemă?
- I** Scrieți formula structurală restrînsă a stirenului. Care este masa moleculară a acestui sistem chimic? Raportul dintre masa moleculară a polimerului și masa moleculară a monomerului poate indica gradul său de polimerizare? Ce semnificație are faptul că masa moleculară a polistirenului este cuprinsă între valorile indicate? Ce concluzii se pot desprinde de aici cu privire la gradul de polimerizare?
- P₄S** Prin tratarea cu ozon, urmată de hidroliză, a unui polimer A, se obțin ca produse principale următoarele două substanțe:



Stabiliți structura monomerului care a fost supus polimerizării și scrieți o ecuație generală a procesului de polimerizare.

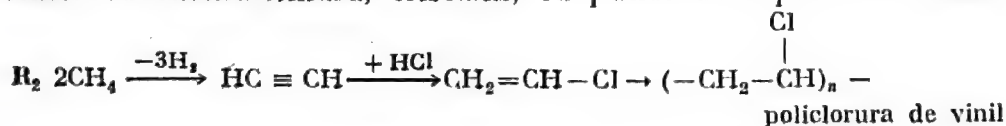
- M** Să se determine mai întîi structura polimerului A și, pe baza acestei structuri, să se identifice monomerul care a fost supus polimerizării. Care este numărul de legături duble din molecula acestui monomer?

- I** În ce mod se comportă alchenele la tratarea cu ozon și hidroliza ozonidei obținute? La ce poate folosi această reacție? Aplicați concluziile obținute în problema dată.
Se poate obține un polimer cu duble legături prin polimerizarea unei hidrocarburi cu formula generală C_nH_{2n} ? Ce condiție trebuie să îndeplinească un monomer pentru ca polimerul obținut să fie caracterizat de $n \cdot m$ legături duble ($n =$ gradul de polimerizare)?
- P₅S** Cauciucul natural (poliizoprenul) este un polimer cu gradul de polimerizare cuprins între 1 000 și 5 000, care se găsește sub forma unei emulsii, numită latex, în sucii unor plante. Polimerul conținut în latexul de *Hevea brasiliensis* (arbore originar din zona Amazonului) are o structură total-*cis*. Polimerul conținut în alte plante tropicale are o structură total-*trans*. Scrieți structurile spațiale ale celor două specii de polimeri și indicați dacă vor exista deosebiri între proprietățile lor.
- M** Problema dată conține un număr mare de informații. Alegeți dintre acestea pe cele care vă sînt necesare stabilirii formulelor structurale ale poliizoprenului total-*cis* și total-*trans*. Care este informația de la care veți pleca? Ce va trebui să stabiliți mai întâi?
- I** Scrieți structura izoprenului (2-metil-1, 3-butadiena) și stabiliți pe baza acesteia formula de structură restrînsă a poliizoprenului. Cum sînt localizate dublele legături unele în raport cu celelalte? Ce structură veți obține dacă fiecare din macroradicalii hidrocarbonați substituiți la atomii de carbon adiacenți dublelor legături vor fi: a) în *cis*; b) în *trans* în raport cu aceasta?

T₁ Prin procesul de vulcanizare a cauciucului poliizoprenic sau polibutadienic (care constă în amestecarea acestuia cu sulf în proporție de 1% pînă la 30% procente de greutate), macromoleculele polimerului, datorită prezenței dublelor legături, se pot uni prin punți de sulf, căpătînd astfel o structură tridimensională. Reprezentați acest proces printr-o ecuație chimică și stabiliți prin ce se vor deosebi proprietățile cauciucului vulcanizat de cele ale cauciucului nevulcanizat.

R₁ Polimerizarea etenei la presiune mare cu O_2 ca inițiator, presupune o reacție ce decurge prin radicali liberi care favorizează ramificarea sistemelor macromoleculare și determină deosebiri mari între lungimea acestor sisteme. Aceasta explică caracterul amorf al polietenei obținute pe această cale, topirea pe un interval de temperatură, valoarea mică a gradului de polimerizare.

Condițiile mai puțin energice și selective realizate în ultimul procedeu, prin utilizarea agentului de polimerizare organometalic, conduce la un polimer cu catenă liniară, cristalin, cu punct de topire mai ridicat.



10t → 10 000 kg practic

$$\text{Teoretic} \quad \frac{100 \cdot 10\,000}{60} = \frac{100\,000}{6} = 16\,666 \text{ kg policlorură de vinil}$$

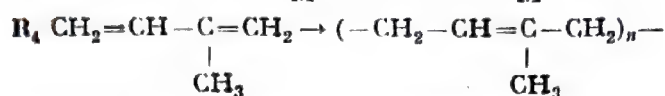
care necesită :

$$\frac{16\,666}{62,5} = 266 \text{ kmoli } CH_2=CH-Cl$$

Aceștia se obțin din $2 \cdot 266 = 532$ kmoli CH_4
sau $532 \cdot 22,4 = 11\,916,8$ m³ CH_4

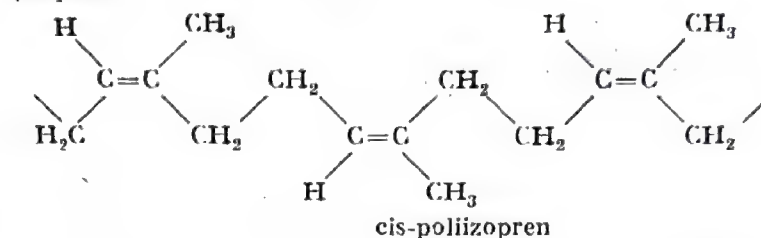
R₃ Fie M masa moleculară a stirenului.

$$\frac{250\,000}{M} \leq n \leq \frac{1\,000\,000}{M}, \text{ deci } 2\,403 \leq n \leq 9615$$

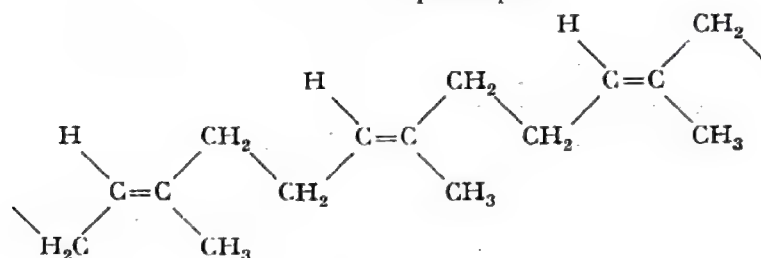


2-metil-1,3-butadiena
(izopren)

poliizopren

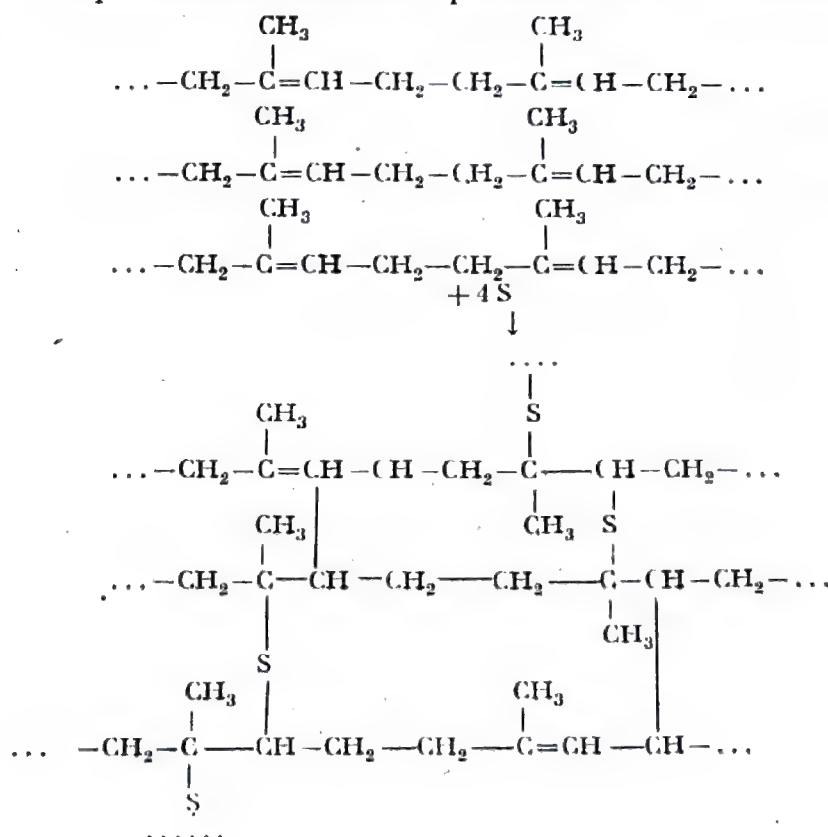


cis-poliizopren



trans-poliizopren

R_{T1} Structura tridimensională a cauciucului vulcanizat determină o creștere a rezistenței mecanice și o scădere a elasticității sale. Vezi mai jos un model de reprezentare simbolică a procesului de vulcanizare :



Autoverificare — secvența 22

	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅
timp	12 min	8 min	5 min	9 min	14 min
S	2,5	1,5	1	2	3
M	2	1	0,8	1,5	2,2
I	1	0,5	0,3	0,7	1,6
N =					
7 ≤ N ≤ 10	Aceasta înseamnă că v-ați însușit cunoștințele din secvențele anterioare, prin urmare puteți continua cu încredere.				
4 ≤ N ≤ 7	Continuați, însă cu o mai mare atenție.				
0 ≤ N < 4	Reluați secvența 21.				

SECVENȚA 23

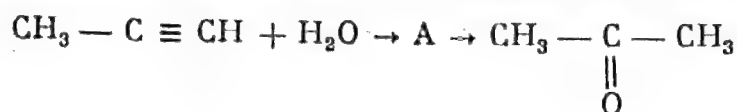
ALCHINE. PREZENTARE GENERALĂ

P₁S Alchinele sînt hidrocarburi care conțin în moleculă o triplă legătură: R₁ — C ≡ C — R₂ (R₁ și R₂ reprezentînd radicalii hidrocarbonați sau hidrogen). Scrieți formula chimică a celei mai simple alchine. Pe baza principiilor fundamentale ale chimiei, stabiliți dacă 2-butina, cu structura CH₃ — C ≡ C — CH₃, prezintă izomeri geometrici. Să se scrie o formulă generală pentru alchine de forma C_xH_y, unde y = f(x).

M Cele două legături simple C—C din pozițiile 1, 2 și 3, 4 vor fi astfel orientate încît sistemul chimic să aibă o stabilitate maximă. Care este unghiul dintre aceste două legături?

I Pentru ce valoare a unghiului dintre cele două legături simple, interacțiunile repulsive din sistemul chimic dat sînt minime? Pot exista în acest caz izomeri *cis* și *trans*?

P₂S La adiția apei la alchine se obțin compuși carbonilici, de exemplu:



Determinați structura exactă a intermediarului instabil A și explicați de ce se obține acest compus carbonilic și nu $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$.

Ce substanță se obține prin adădirea apei la $\text{CF}_3 - \text{C} \equiv \text{CH}$? Dar dacă la aceste alchine se adădionează : a) HBr ; b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$? Stabiliți denumirea științifică a substanțelor obținute.

M Apa, chiar și în stare pură, este ionizată într-o proporție foarte mică. Care sînt acești ioni? Pentru care poziții ale alchinei date vor avea acești ioni o afinitate mai mare? Interacțiunile ce au loc pot determina delocalizări parțiale ale densității de sarcină în molecule?

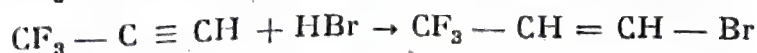
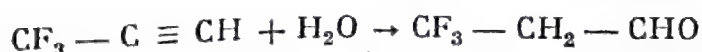
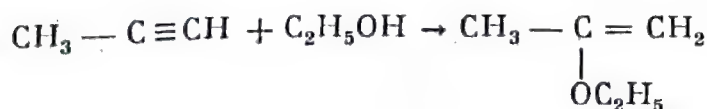
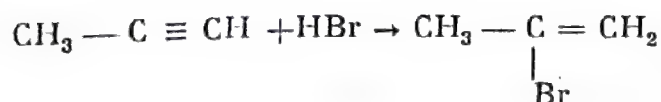
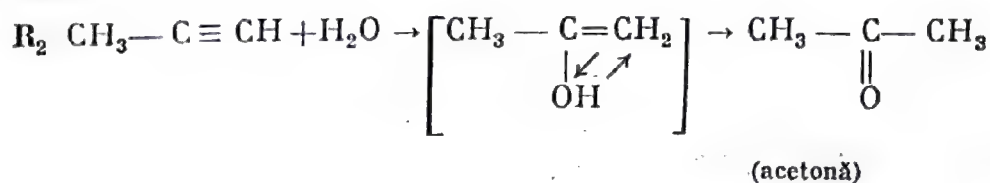
I Analizați diferențele de electronegativitate între carbon și hidrogen. Gruparea CH_3 va avea un efect respingător sau atrăgător de electroni? Să se determine, pe această bază, modul în care se va adădiona apa la propină. Analizînd prin analogie celalalte situații, scrieți ecuațiile complete ale proceselor chimice indicate.

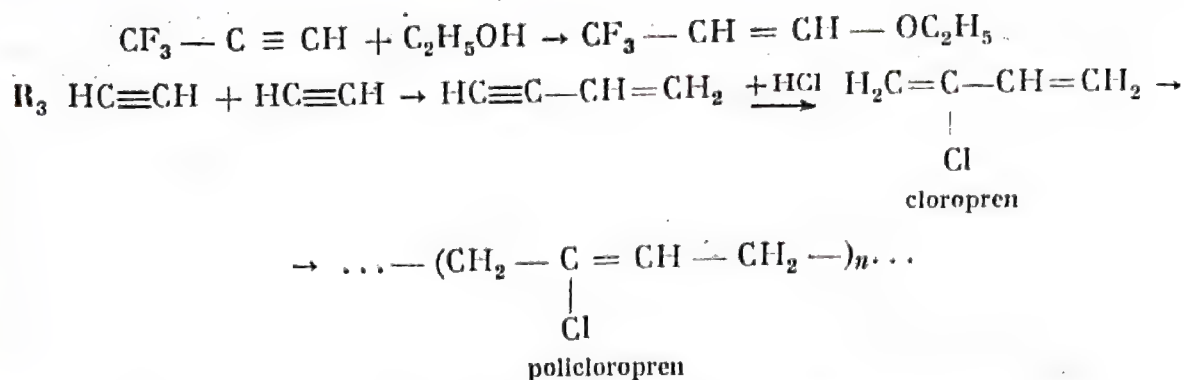
P₃S Prin dimerizarea acetilenei se obține o substanță A care adădionează acid clorhidric, formînd cloroprenul (denumirea științifică : 2-clor-1,3-butadiena), monomer important la obținerea policloroprenului. Revelați prin ecuații chimice procesele care au avut loc și explicați reacția de adădire a HCl .

M Se scrie, cu indicațiile date, o secvență de reacții de forma : $\text{HC} \equiv \text{CH} + \text{HC} \equiv \text{CH} \rightarrow \text{A} \xrightarrow{+\text{HCl}} \dots$ etc. Pe baza acesteia stabiliți structura substanței A. Analizați natura interacțiilor din sistemul A, cît și delocalizările de sarcini posibile Cum explicați reacția de adădire?

I Diferența de electronegativitate dintre C și H conduce la deplasări de sarcină în moleculă? Dar existența legăturilor multiple? Care va fi centrul atacat de un sistem chimic electropozitiv? Ce intermediar rezultă? Cum va reacționa acesta în continuare?

R₁ Molecula este lineară, deoarece în acest caz interacțiile repulsive sînt minime. Formula generală se deduce în mod analog cu cea pentru alcani : $\text{C}_x\text{H}_{2x-2}$





Autoverificare — secvența 23

	P ₁	P ₂	P ₃
timp	10 min	30 min	10 min
S	3	4,5	2,5
M	2	4	1,5
I	1	3	0,5
N =			
7 ≤ N ≤ 10	Continuați cu secvența 24.		
5 ≤ N < 7	Reluați secvența 23.		
0 ≤ N < 5	Reluați lucrarea, începînd cu secvența 16.		

SECVENȚA 24

ALCHINE. REPREZENTANȚI

P₁S Acetilena, o hidrocarbură cu masa moleculară 26, se obține din metan prin încălzirea acestuia la o temperatură ridicată. Energia necesară realizării acestei temperaturi poate fi obținută prin trecerea acetilenei între electrozi metalici alimentați cu curent continuu (procedeul cu arc aplicat la noi în țară la Combinatul chimic de la Borzești), cît și prin arderea unei părți din metan (procedeul arderii incomplete, aplicat la Combinatul chimic de la Ișalnița). Scrieți ecuațiile proceselor chimice care au loc în cele două cazuri și indicați procedeele posibile de separare a produșilor de reacție. Care dintre aceste procedee este economic mai avantajos și de ce ?

- M** Alcătuiți un tabel care să cuprindă atât informațiile date în problemă, cât și întrebările la care trebuie să răspundeți. Care dintre întrebările puse ar putea fi soluționată mai întâi? Care din informațiile date în problemă ar putea ajuta la soluționarea acestora?
- I** O primă problemă care se pune este scrierea ecuațiilor proceselor chimice care au loc. De exemplu, primul proces:



Prin urmare, cunoscând masa moleculară a acetilenei, știind că aceasta este o hidrocarbură, trebuie să determinăm formula sa moleculară. Se mai formează și alți produși din reacție? Scrieți ecuația completă a acestui proces. Analizați în mod similar celelalte procese. Care este principiul care stă la baza separării substanțelor chimice? Cum poate fi aplicat acest principiu în cazul amestecului de gaze rezultat?

- P₂S** Scrieți ecuațiile complete ale proceselor indicate în figura 47. Discutați natura fiecărui proces chimic și indicați elementele structurale ale acetilenei care determină aceste proprietăți. Ce utilizări propuneți pentru substanțele obținute?

- M** Să se analizeze independent fiecare proces indicat sub una din formele:
a) $X + Y \rightarrow \dots$ sau b) $X' + \dots \rightarrow Y'$
Care sînt substanțele necunoscute? În care dintre procesele indicate se schimbă stările de oxidare formale ale elementelor? Ce reacții pot fi considerate ca reacții acid-bază? Pot fi reacții care să fie tratate în același timp și ca procese redox și ca procese acid-bază?

- I** Considerați sistemele chimice X și Y ca două mulțimi. În acest caz procesul chimic conduce la un nou sistem care pentru cazul a) va avea atât elementele lui X, cât și ale lui Y. Care sînt formulele structurale posibile ale noului sistem? Care dintre sistemele scrise pot adăuga un nou sistem, Y? Ce sistem rezultă în acest caz?

T₁ Sistematizați principalele cunoștințe despre alchine, avînd ca element central structura acestora. Care dintre substanțele indicate în tabelul 10, prin formula lor generală, se pot obține din alchine într-o singură etapă? Scrieți ecuațiile chimice ale acestor transformări.

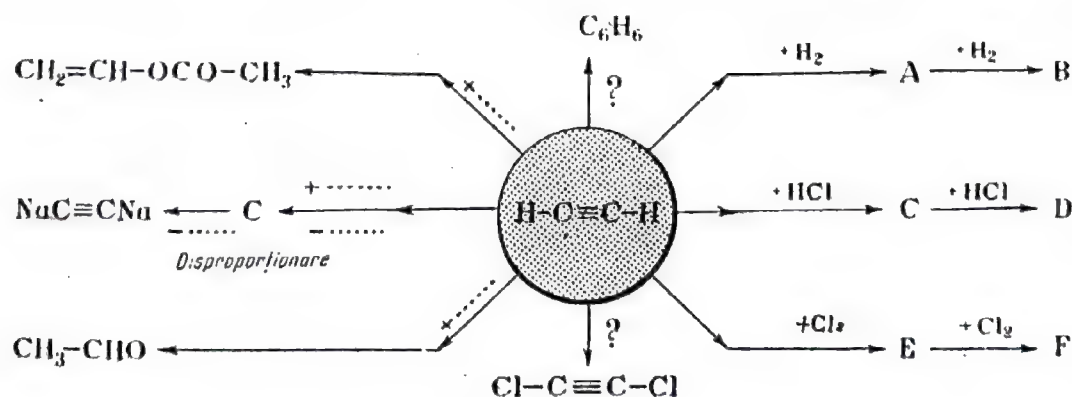
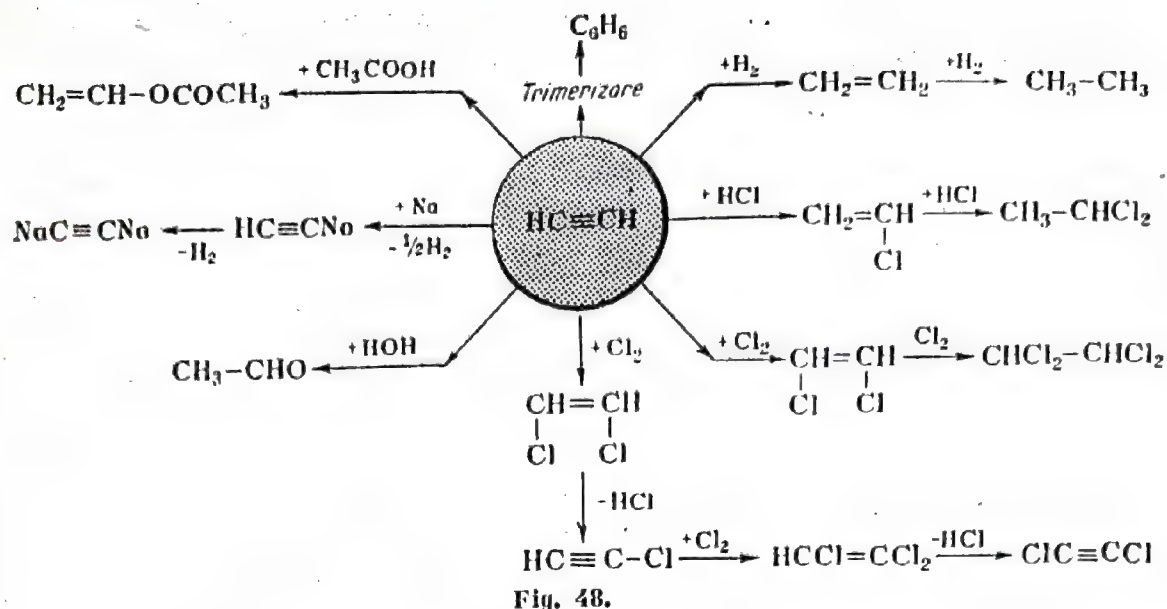


Fig. 47



R₁ Procedeu cu arc: $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$

Procedeu cu ardere parțială $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \\ 2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2 \end{array} \right.$

În ultimul procedeu se pierde o parte din metan, deci este puțin economic. Economicitatea procesului cu arc este limitată de costul energiei electrice și de randamentul de utilizare al acestuia.

Procedeele de separare au la bază proprietățile diferite ale acetilenei și ale hidrogenului.

R₂ V. fig. 48.

Autoverificare — secvența 24

	P ₁	P ₂
timp	20 min	30 min
S	4	6
M	2	4
I	1	2
N =		
6 ≤ N ≤ 10	Continuați cu secvența 25.	
3 ≤ N < 6	Reluați secvența 24.	
0 ≤ N < 3	Reluați lucrarea, începând cu secvența 13.	

HIDROCARBURI AROMATICE. STRUCTURĂ

Informații

Distanța dintre nucleele atomilor implicați în legătura chimică se numește *lungimea legăturii*. Principalele caracteristici ale lungimilor de legătură sînt prezentate mai jos :

1. Variația lungimii unei legături date (de exemplu C—H) de la un sistem chimic la altul este în general mică ; aceste variații reflectă însă fidel natura interacțiilor specifice fiecărui sistem chimic în parte. În tabelul 17 sînt prezentate valorile lungimilor legăturii C—H în cîteva sisteme simple.

Tabelul 17

Hidrocarbura	Lungimea legăturii C—H	Lungimea legăturii C—C
Etan	1,093 Å	1,534 Å
Etenă	1,084 Å	1,332 Å
Acetilenă	1,058 Å	1,205 Å

Se observă faptul că, o dată cu micșorarea legăturii carbon-carbon, are loc și o micșorare a legăturii carbon—hidrogen.

2. Creșterea numărului electronilor implicați în legătura chimică determină o micșorare accentuată a lungimii legăturii, de exemplu :



V. și tabelul 17; (prin \equiv s-a reprezentat legătura chimică în care sînt implicați trei electroni).

Această observație se explică prin creșterea interacțiilor atractive nucleu-electroni, electroni-nucleu, echilibrul forțelor de atracție și de respingere realizîndu-se la o distanță internucleară mai mică.

P₁S Informațiile care se obțin prin studiul unei hidrocarburi A (analiza cantitativă elementară și difracția razelor X) sînt :

a) compoziția : 7,96% H ; 92,30% C ;

b) pozițiile relative ale atomilor indicate în coordonate carteziane au, în raport cu un punct arbitrar ales, următoarele valori (în Å) :

(1,397 ; 0,000) (2,481 ; 0,000) (1,240 ; 2,149)
 (0,698 ; 1,209) (-0,698 ; 1,209) (-1,397 ; 0,000)
 (-2,481 ; 0,000) (-1,240 ; 2,149) (-0,698 ; -1,209)
 (-1,240 ; -2,149) (0,698 ; -1,209) (1,240 ; -2,149)

Să se reprezinte grafic structura exactă a hidrocarburi A și să se calculeze lungimile legăturilor chimice din acest sistem.

R

M Determinați prin calcul formula moleculară a hidrocarburi A.

R

Identificați, prin deducții logice, natura atomilor dați prin coordonatele lor, în sistemul de referință bidimensional ales.

R

Calculați distanțele dintre atomi și indicați perechile de atomi între care se stabilesc legături chimice.

R

Determinați caracteristicile acestor legături (lungimea legăturii, numărul electronilor implicați, polaritatea etc.).

R

I Între atomii implicați în legăturile chimice distanțele vor fi mai mici decât între ceilalți atomi din sistem.

Folosiți pentru rezolvarea problemei o reprezentare grafică.

Ce concluzii rezultă dacă se compară lungimile legăturilor carbon—carbon și carbon—hidrogen cu cele din etan, etenă și acetilenă?

R

Cum explicați planaritatea sistemului A?

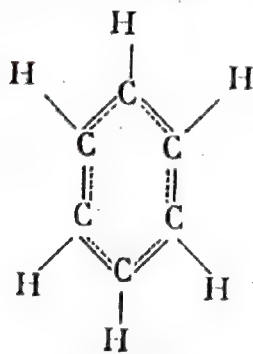
R

T₁ Pe lângă benzen, cu formula moleculară C_6H_6 , și derivații săi, se cunosc și alte sisteme chimice cu caracter aromatic (termenul aromatic nu are nici o legătură cu înțelesul obișnuit al cuvântului), de exemplu: naftalină, antracen, fenantren, cu formulele moleculare: $C_{10}H_8$, $C_{14}H_{10}$, respectiv, $C_{14}H_{10}$, alcătuite din mai multe cicluri cu un număr egal de atomi de carbon, condensate liniar pentru naftalină și antracen și unghiular la fenantren.

Să se scrie formulele structurale ale acestor sisteme.

T₂ Stabiliți dacă sistemul reprezentat prin formula moleculară $Fe(C_5H_5)_2$ are caracter aromatic și propuneți o formulă structurală pentru acesta.

R₁ Substanța indicată în problemă, denumită benzen, are formula moleculară C_6H_6 și următoarea formulă structurală:



Notăția simbolică $C=C$ indică faptul că fiecărei legături carbon—carbon îi revin trei electroni. Lungimile legăturilor chimice sînt:

carbon — hidrogen

1,084 Å

carbon — carbon

1,397 Å.

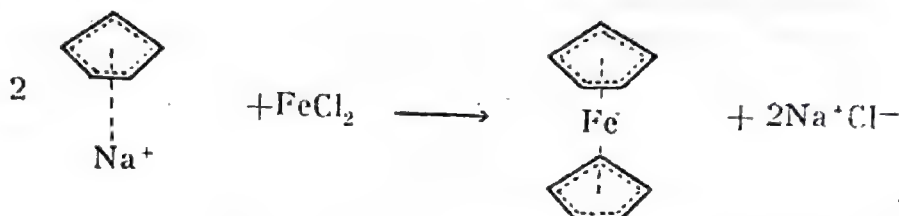
prin urmare, comparînd aceste valori cu lungimile legăturilor date în tabelul 17, se poate observa că valoarea de 1,397 Å este cuprinsă între valoarea lungimii legăturii simple carbon—carbon din etan și valoarea lungimii legăturii duble din etenă. Totodată lungimea legăturii C—H din benzen (1,084 Å) are o valoare mai mică decât lungimea legăturii C—H din alcani (1,093 Å). Această scurtare a legăturii carbon—hidrogen implică o creștere a energiei de legătură și prin urmare, o creștere a stabilității ei. Pe baza acestor date, se desprinde concluzia că

benzenul va da mult mai greu reacții de adiție în comparație cu alchenele, și de asemenea, reacțiile de substituție vor decurge în condiții mult mai energice decât în cazul alcanilor.

R_{T1}



R_{T2} Sistemul are o structură de tip „sandwich” și caracter aromatic ; se obține prin reacția :



Ionul ciclopentadienil, C_5H_5^- , are de asemenea caracter aromatic.

Informații suplimentare

Problema structurii benzenului cît și a celorlalte hidrocarburi aromatice este o problemă foarte mult discutată în literatura științifică. În decursul procesului istoric de evoluție a cunoașterii chimice s-au propus pentru benzen o serie întreagă de formule de structură, de exemplu cele din figura 49. Dintre acestea, în mod frecvent se folosesc formulele : VI, VII, XIII și XVIII.

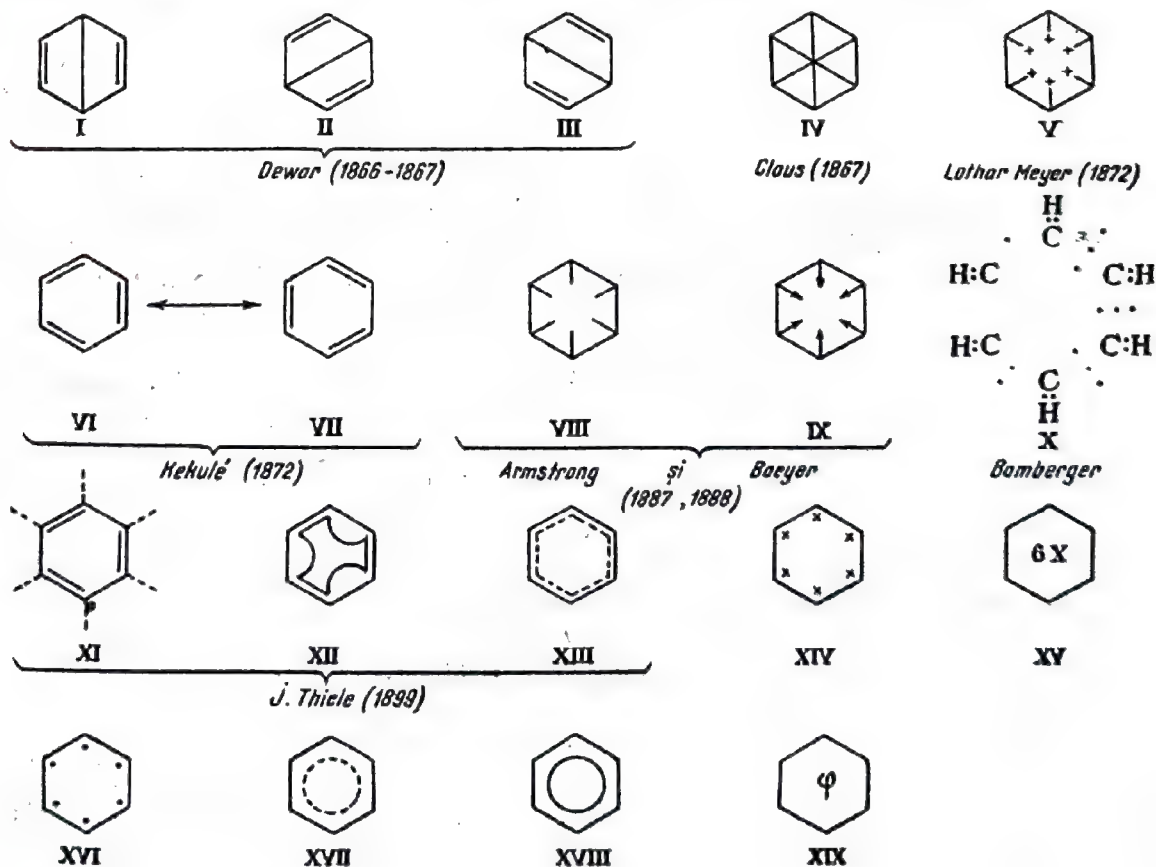


Fig. 49.

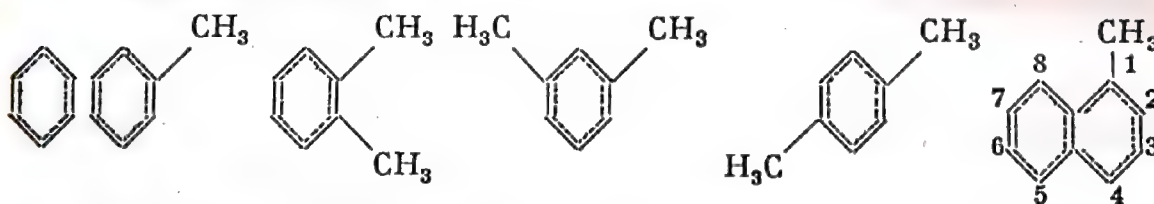
P_1	S	M	I
timp : 50 min	10	8	6
N = 10 N = 8	Continuați cu secvența 26.		
N = 6	Reluați secvența 25 ; stabiliți ce cunoștințe v-ar fi fost necesare pentru a rezolva problema fără a folosi informațiile din nivelele M și I.		
N = 0	Reluați lucrarea, începând cu secvența 13.		

SECVENȚA 26

HIDROCARBURI AROMATICE. SINTEZĂ

P₁S Una dintre metodele de sinteză ale hidrocarburilor aromatice constă în dehidrogenarea catalitică, în prezență de nichel sau platină, a hidrocarburilor ciclice saturate.

A) Determinați structurile cicloalcanilor din care se pot obține următoarele sisteme aromatice :

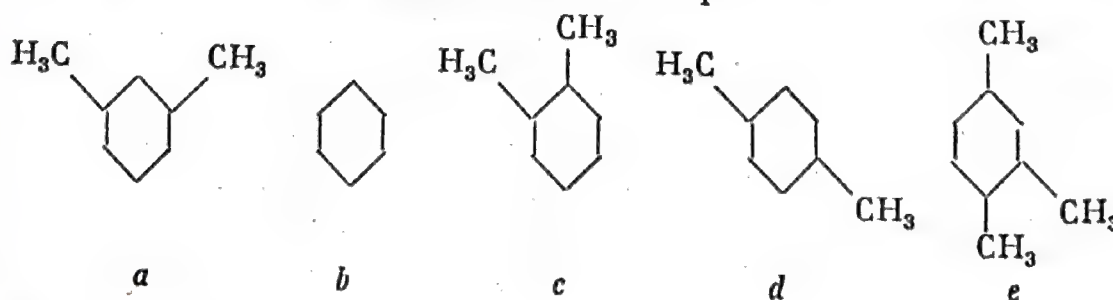


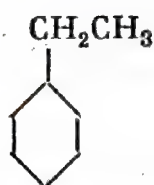
B) Ce etape se pot propune pentru acest proces catalitic ?

M Cicloalkanii folosiți ca materie primă în sinteza sistemelor aromatice indicate vor avea același schelet al atomilor de carbon cu hidrocarburile ce se obțin din reacții ? Câte molecule de hidrogen se vor elibera pentru fiecare sistem reactant ?

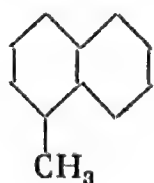
Catalizatorul se regăsește neschimbat la sfârșitul oricărei transformări chimice ; el participă numai în unele etape intermediare ale procesului, determinând o perturbare a sistemelor reactante și prin aceasta mărindu-le reactivitatea. Rezolvați P_1 folosind și această informație suplimentară.

I Care dintre următoarele sisteme se vor transforma prin dehidrogenare în hidrocarburile aromatice indicate în P_1 ?

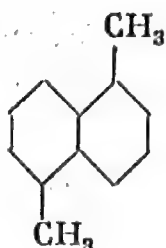




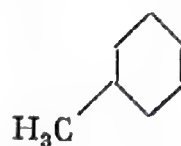
f



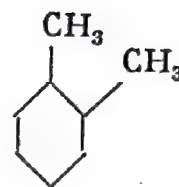
g



h



i



j

Stabiliți succesiunea în timp a următoarelor etape ale procesului catalitic :

- desorbția produșilor de pe suprafața catalizatorului ;
- adsorbția moleculelor reactante la suprafața catalizatorului ;
- evoluția sistemului catalizator-reactant activat (perturbat, scos din starea sa stabilă datorită interacțiilor cu suprafața catalizatorului) spre o nouă stare stabilă (transformarea chimică propriu-zisă).


P₂S Pentru sinteza derivaților alchilați ai hidrocarburilor aromatice, o largă aplicabilitate practică are reacția Friedel-Crafts.

Pe baza informațiilor date mai jos, determinați elementele caracteristice ale reacției Friedel-Crafts, mecanismul ei și completați spațiile libere din tabelul 18.

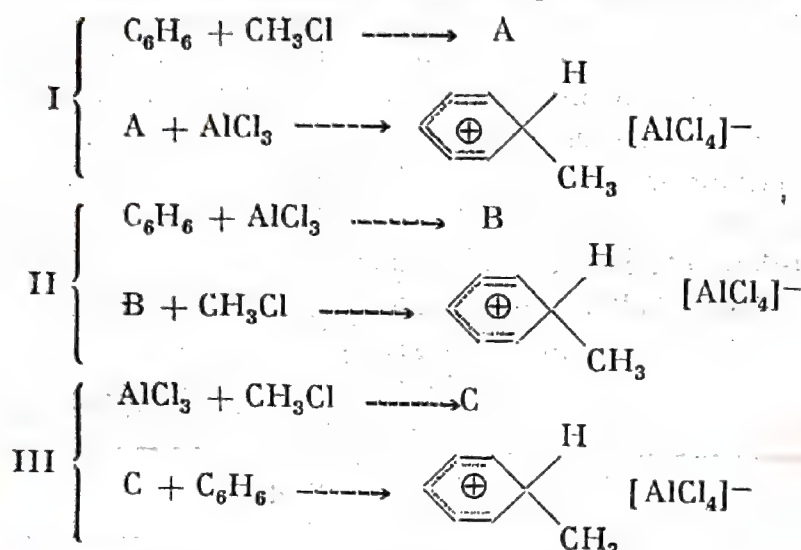
Tabelul 18

Materii prime	Catalizatori	Intermediari de reacție	Produși de reacție
C_6H_6 CH_3-Cl	$AlCl_3$		 metil-benzen (toluen)
$?$ $+$ $?$	$?$	$?$	 $+ HBr$
$C_6H_6 +$ $CH_3CH_2CH_2Cl$	$?$	$?$	 izopropil-benzen
$C_6H_6 +$ $CH_3-CH-CH_3$ $ $ Br	$FeBr_3$	$?$	 izopropil-benzen
$C_6H_6 +$ $CH_2 = CH_2$	$AlCl_3 +$ urme de apă	$H^+[AlCl_3(OH)]^-$ $+$ $?$	$? + ?$

M Folosind și informațiile date în P₁M, analizați primul exemplu prezentat, etapă cu etapă. Stabiliți natura produsului secundar de reacție. Determinați, cu aceste premize, procesele elementare care au avut loc. Pe baza analogiei cu această reacție, determinați materiile prime, catalizatorii utilizați și substanțele obținute pentru celelalte cazuri prezentate în tabelul 18.

I Ce posibilități există pentru obținerea  [AlCl₄]⁻ din C₆H₆, CH₃Cl și AlCl₃?

Deoarece probabilitatea ca cele trei sisteme să se întâlnească simultan este redusă, înseamnă că este posibilă una dintre următoarele situații:



Care dintre aceste reacții ipotetice vor avea loc în realitate? Pentru a stabili acest fapt nu uitați stabilitatea deosebită a benzenului, structura electronică a AlCl₃ și folosiți informația suplimentară din ultimul exemplu dat în tabel.

T₁ Să se sintetizeze C₆H₅—CH=CH₂ folosind, pentru una din etapele transformării, reacția Friedel-Crafts.

T₂ Cum se poate obține C₆H₅—CH₂CH₂CH₃ din C₆H₆ și CH₃—CH₂—CH₂—Cl?

R₁ A) a, b, c ≡ j, d, g, i.

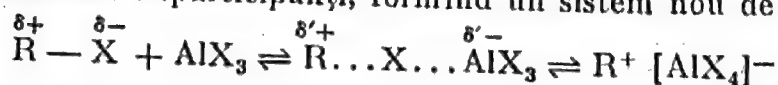
B) Succesiunea corectă: b, c, a.

R₂ Reacția Friedel-Crafts se caracterizează prin următoarele elemente specifice:

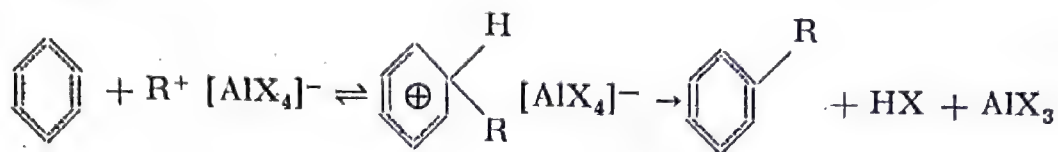
- materii prime folosite: hidrocarburi aromatice sau derivați ai acestora;
- reactanți: halogenuri de alchil, alchene sau alte sisteme similare;
- catalizatori: MX₃ unde M = Al, Fe; X = Cl, Br;
- produse de reacție: derivați ai hidrocarburilor aromatice.

Transformarea presupune următoarele momente principale:

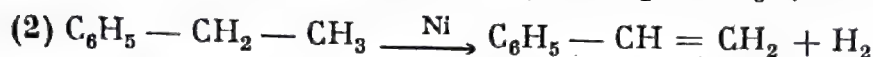
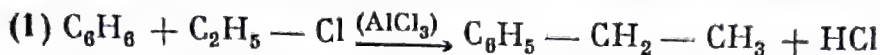
— catalizatorul (acid Lewis) interacționează cu un sistem chimic care dispune de electroni neparticipanți, formînd un sistem nou de tipul:



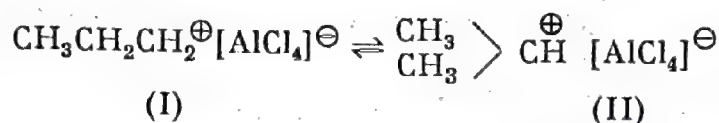
— sistemul format trece în urma interacției cu benzenul într-un cation instabil, care se poate descompune fie în sistemele din care s-a format fie în $\text{C}_6\text{H}_5\text{—R}$, HX și AlX_3 :



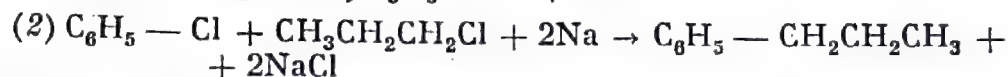
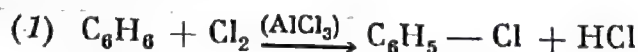
R_{T1} Procesul de sinteză este descris de următoarele ecuații:



R_{T2} În prezență de AlCl_3 nu este posibilă sinteza (v. **P₂**) deoarece are loc o izomerizare de tipul:



sistemul II fiind mai stabil. Procesul se poate realiza însă printr-o altă metodă (reacția Wurtz):



Autoverificare — secvența 26

	P₁	P₂
timp	10 min	40 min
S	2	8
M	1,5	5
I	1	3
N =		
$6 \leq N \leq 10$	Continuați cu secvența 27.	
$4 \leq N < 6$	Reluați secvența 26.	
$0 \leq N < 4$	Reluați lucrarea, începând cu secvența 25.	

HIDROCARBURI AROMATICE. PROPRIETĂȚI

Scopul secvenței

Stabilirea în contextul unei analize comparative a raportului dintre structură și proprietățile fizice și chimice ale claselor de hidrocarburi studiate, a proprietăților generale ale hidrocarburilor aromatice.

T₁ Să se realizeze, după rezolvarea problemelor indicate mai jos, o schemă sintetică, care să releve, în contextul relațiilor generale dintre structură și proprietățile hidrocarburilor, aspectele specifice ale hidrocarburilor aromatice.

P₁S Ce asemănări și ce deosebiri există între structura următoarelor clase de hidrocarburi: alcani, alchene, alchine, hidrocarburi aromatice? Cum vor influența aceste elemente structurale reactivitatea sistemelor descrise? Dar proprietățile lor fizice?

M Elaborați un model care să vă permită rezolvarea tuturor problemelor ce implică stabilirea unor analogii, comparații sau similitudini între sistemele sau procesele chimice, între mărimile ce le caracterizează. Rezolvați problema pe baza acestui plan. Folosiți această aplicație pentru îmbunătățirea modelului (algoritmului) propus. Vă poate fi util acest algoritm de rezolvare în alte probleme similare?

I **I.1** Ce noțiuni se compară?

R1

I.2 Ce reprezintă aceste noțiuni?

R2

I.3 Care este noțiunea de comparație?

R3

I.4 Ce reflectă această noțiune?

R4

I.5 Ce deosebiri există între notele definitorii ale noțiunii de comparație pentru fiecare din noțiunile comparate?

R5

P₂S Enumerați factorii care determină posibilitatea unui sistem dat, A, de a participa la următoarele tipuri de transformări:

a) descompuneri, eliminări:



b) adiții, poliadiții:



c) substituții:



Exemplificați pentru alcani, alchene, alchine. Ce concluzii rezultă pentru hidrocarburile aromatice?

- M** Revedeți factorii care determină stabilitatea sistemelor chimice. Care dintre clasele de compuși indicate au legături chimice care implică o energie mai mare? Care dintre aceste tipuri de sisteme se vor descompune mai ușor? Care sînt condițiile necesare pentru ca celelalte sisteme să participe la transformările de tip a)? Procedînd în mod analog, stabiliți o corespondență între mulțimea tipurilor de procese indicate în P_2S și mulțimea claselor de hidrocarburi caracterizate de unele dintre aceste procese. Pe baza concluziilor obținute, analizați care dintre procesele indicate pot caracteriza hidrocarburile aromatice și ce deosebiri vor apare față de celelalte clase de compuși.

- I** Fie următoarele mulțimi :

$$\begin{aligned} X &= \{x_1, x_2, x_3\} \\ Y &= \{y_1, y_2, y_3\} \\ Z &= \{z_1, z_2, z_3\} \end{aligned}$$

unde :

x_1 = stabilitate mai mică a sistemului, explicabilă prin energiile implicate de legăturile chimice din sistem (este normal că energia legăturilor carbon—carbon scade în ordinea : $C \equiv C > C = C > C - C$ iar a legăturilor carbon—hidrogen în ordinea : $C-H$ în alchine $> C-H$ în alchene $> C-H$ în alcani).

x_2 = prezența subsistemelor nesaturate (duble sau triple legături);

x_3 = prezența unor grupări polare sau a unor atomi care interacționează mai slab cu ceilalți atomi ai sistemului din care fac parte;

y_1 = reacții de descompunere, eliminare;

y_2 = reacții de adiție, poliadiție;

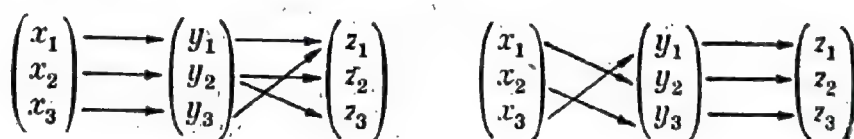
y_3 = reacții de substituție;

z_1 = alcani;

z_2 = alchene;

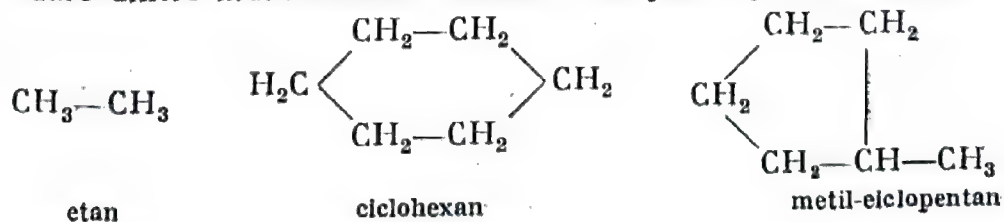
z_3 = alchine.

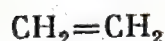
Care dintre următoarele corespondențe între elementele acestor mulțimi este corectă?



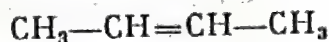
Pe baza raportului care există între structura sistemelor aromatice și a sistemelor indicate în mulțimea Z , stabiliți care elemente ale mulțimilor X și Y vor caracteriza hidrocarburile aromatice.

- P₃S** Care dintre hidrocarburile indicate mai jos se pot hidrogena catalitic?

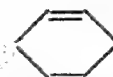




etenă



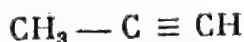
2-butenă



ciclohexenă



acetilenă



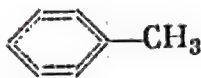
propină



2-butină



benzen



toluen



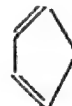
naftalină



1,3-butadienă



1,3-ciclohexadienă



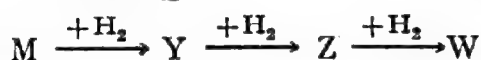
1,3-ciclopentadienă

Scrieți formulele structurale ale sistemelor chimice rezultate din reacții și denumirile lor științifice. Știind că în procesul de hidrogenare al naftalinei se poate izola un singur sistem intermediar, să se determine structura intermediarului izolabil și să se explice acest fapt. Cîți intermediari vor putea fi izolați în procesul de hidrogenare al benzenului?

- M** Ce condiție este necesară pentru ca un sistem chimic hidrocarbonat să poată adăuga hidrogen (nu considerați aici exemplul dat în problema P₁, secvența 18; ciclopropanul reacționează cu hidrogenul datorită ten-

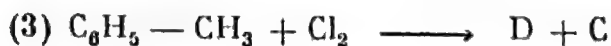
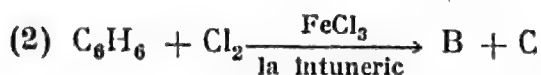
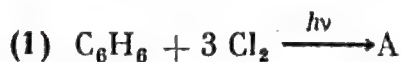
siunilor mari existente în ciclu; unghiul CCC în acest sistem este foarte mic: 60°, și apar din această cauză repulsii interelectronice ce determină o stabilitate mai mică a sistemului, deci o reactivitate mărită). Care dintre sistemele: ciclohexenă, ciclohexadienă, benzen se vor hidrogena mai ușor, și de ce? Care dintre aceste reacții necesită o temperatură mai ridicată? Răspunsul la această întrebare poate fi folosit pentru a explica posibilitatea izolării unor intermediari în reacțiile de hidrogenare ale hidrocarburilor aromatice?

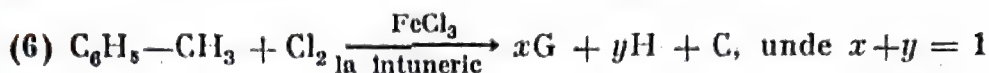
- I** Urmăriți următorul proces simbolic:



În cazul în care Y și Z se pot hidrogena în condiții mai puțin energice decât M, vor putea fi izolați acești intermediari?

- P₄S** Prin analogie cu reacția de clorurare a metanului în prezență de radiații electromagnetice (secvența 15) și cu reacția Friedel-Crafts (P₂, secvența 26), stabiliți sistemele chimice care vor rezulta în următoarele procese:

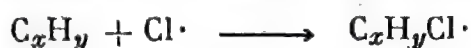




Indicație. Ecuațiile scrise sînt stoechiometrice.

M Comparați fiecare dintre reacțiile analizate cu exemplele indicate din secvențele anterioare. Explicați cauzele deosebirilor care apar pe de o parte între procesele date în P₄S, pe de altă parte între aceste procese și cele care au fost indicate din secvențele anterioare.

I 1. În ce condiții o reacție radicalică va decurge după al doilea proces indicat mai jos:



2. Scrieți mecanismul reacției prin analogie cu reacția discutată în P₂ (secvența 26).

3., 4., 5. Discutați reacțiile prin similitudine cu (1).

6. Teoretic cîte substanțe pot rezulta din proces? Ce tipuri de izomerie ați întîlnit în secvențele anterioare? Ce diferențe există între cei trei derivați monoclorurați ai toluenului care pot rezulta în reacția dată? Cum vă explicați că nu se pot forma decît doi izomeri? Care vor fi structurile acestora? Ce se întîmplă dacă în prezența aceluiași catalizator și la întuneric se folosește un exces de clor?

R₁ I 1 Alcani, alchene, alchine, hidrocarburi aromatice

I2 Clase de hidrocarburi

I3 Structura

I4 Relațiile spațiale dintre elementele componente ale sistemelor chimice; interacțiile dintre aceste elemente

I5 Deosebiri esențiale sînt determinate de natura legăturilor chimice:

a. caracterul nesaturat al legăturilor carbon—carbon crește în ordinea: $C-C < C=C < C\equiv C$ și în aceeași ordine crește capacitatea sistemelor caracterizate de aceste legături de a da reacții de adiție, deci hidrocarburile aromatice vor participa la reacții de adiție numai în condiții energice;

b. posibilitatea sistemelor chimice de a se descompune în sisteme mai simple scade odată cu creșterea energiei legăturilor carbon—carbon, deci odată cu creșterea caracterului lor nesaturat;

c. energia legăturilor carbon—hidrogen scade în ordinea: $C-H$ (în alchine) $> C-H$ (în alchene) $> C-H$ (în hidrocarburi aromatice) $> C-H$ (în alcani); aceasta determină o creștere în această serie a capacității de a da reacții de substituție (hidrocarburile aromatice vor da reacții de substituție a hidrogenului în condiții mult mai energice decît alcanii).

R₂ V. R₁.

R₃ Se pot hidrogena catalitic: etena, 2-butena, ciclohexena, acetilena, propina, 2-butina, benzenul, toluenul, naftalina, 1,3-butadiena, 1,3-ciclohe-

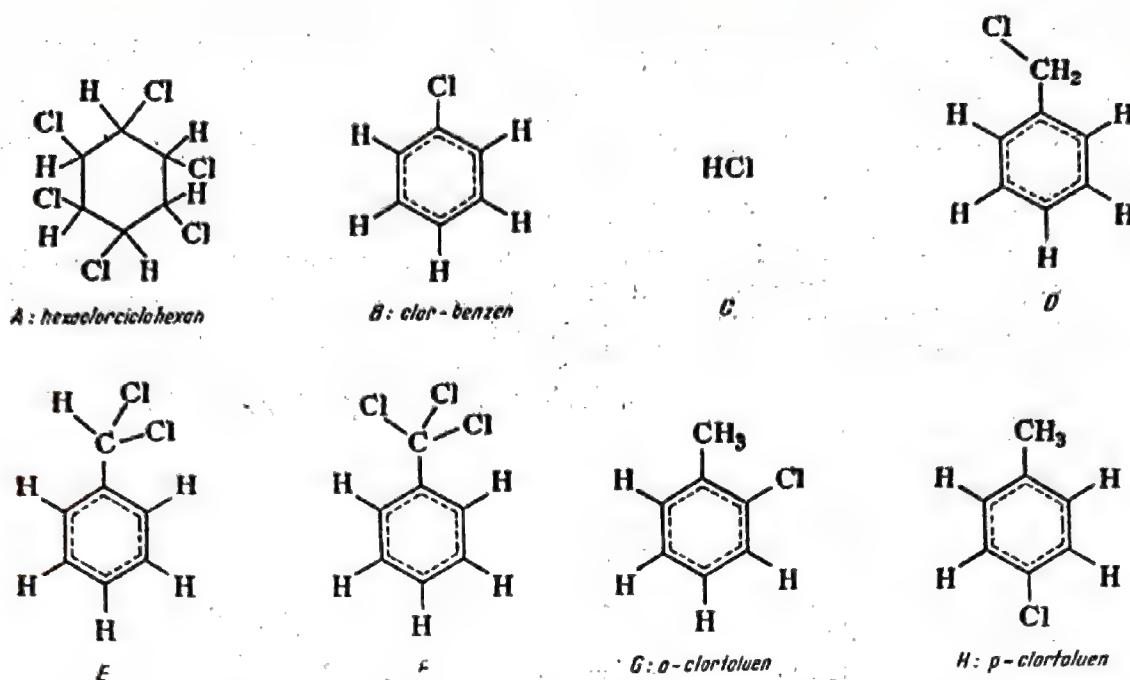


Fig. 50.

xadiena și 1,3-ciclopentadiena. În procesul de hidrogenare al benzenului se obține direct ciclohexan, fără posibilitatea de a se izola intermediari.

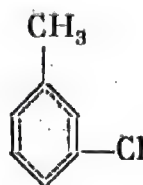
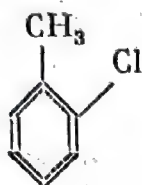
R₄ Se obțin sistemele chimice din figura 50. (Literalele *o* și *p* reprezintă inițialele cuvintelor *orto* și *para*.)

Autoverificare — secvența 27

	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄
timp	10 min	15 min	15 min	10 min
S	2,5	2,5	2,5	2,5
M	2	2	2	2
I	1,5	1,5	1,5	1,5
N=				
8 < N < 10	Continuați cu secvența 28.			
6 < N < 8	Reluați secvența 27.			
0 < N < 6	Reveniți la secvența 26.			

EFECTE INDUCTIVE ALE SUBSTITUENȚILOR ASUPRA SISTEMELOR AROMATICE DIN CARE FAC PARTE

Ultimul proces chimic studiat în problema P₄, secvența 27, indica un fapt surprinzător: în reacția de clorurare a toluenului în prezență de FeCl₃, se obțin în cantități mari doar doi izomeri de poziție monoclorurați și al treilea în cantități practic neglijabile. Cei trei izomeri existenți ai monoclorotoluenului sînt următorii:



denumiți uzual: *orto*-clor-toluen, *meta*-clor-toluen, respectiv *para*-clor-toluen.

De ce în reacțiile de acest tip se obțin în cantități mari numai anumiți izomeri? Care sînt aceștia și ce fel de factori determină un anumit curs al acestor reacții?

La aceste întrebări a trebuit să răspundă întii cercetarea experimentală și apoi analiza teoretică a rezultatelor. La aceste întrebări veți putea răspunde și dvs. după parcurgerea problemelor de mai jos.

...Dacă soluțiile pe care le veți stabili nu vă mulțumesc, studiați cu atenție fenomenele chimice, atît experimental, cît și teoretic, și propuneți explicații mai bune decît cele existente pînă în prezent.

P₁S Stabiliți, pe baza naturii interacțiilor dintre elementele sistemelor chimice indicate, o ipoteză prin care să explicați variația lungimilor legăturilor C—X, pentru următoarele serii de substanțe:

Tabelul 19

Sistemul chimic	Lungimea legăturii C—X (în Å)	Sistemul chimic	Lung. legăturii C—X (în Å)
CH ₃ CH ₂ —Cl	1,76	CH ₃ CH ₂ —Br	1,91
C ₆ H ₅ —Cl	1,69	C ₆ H ₅ —Br	1,88
CH ₂ = CH—Cl	1,69	CH ₂ = CH—Br	1,86
HC≡C—Cl	1,68	HC≡C—Br	1,80

M Ce elemente structurale sînt invariabile în sistemele prezentate? Ce deosebiri de structură există între acestea? Prin ce interacții determină aceste deosebiri structurale apropierea dintre halogen și atomul de carbon din vecinătatea sa?

I Folosind cunoștințele anterioare, analizați critic următoarele ipoteze care încearcă explicarea variațiilor observate. Stabiliți ipoteza sau ipotezele corecte, în cazul în care există.

1. Grupele nesaturate: C_6H_5- , $CH_2=CH-$, $HC \equiv C-$ au un efect atrăgător de electroni, contrar efectului exercitat de halogeni și determinat de diferența de electronegativitate dintre aceștia și carbon.

2. Legăturile carbon—carbon de tipul: $C=C$, $C=C$, $C \equiv C$ localizează un număr mai mare de electroni în comparație cu legătura simplă $C-C$, respectiv de 3, 4 și 6 electroni, ceea ce determină o dezecranare a atomilor de carbon adiacenți acestor legături, dezecranare care crește în ordinea:



Aceasta cauzează o creștere a forței de atracție pe care acești atomi de carbon o exercită asupra electronilor implicați în legăturile simple pe care le formează cu alte elemente H, Cl, Br etc. și prin urmare o micșorare a lungimii acestor legături.

3. Datorită efectului atrăgător de electroni al grupelor nesaturate, electronii neparticipanți ai halogenilor interacționează cu atomii de carbon implicați în legăturile $C=C$, $C=C$, $C \equiv C$, contribuind în acest fel la creșterea energiei legăturilor $C-X$ și totodată la o scurtare a legăturilor $C-X$.

P₂S Care dintre ipotezele prezentate în **P₁I** pot explica valorile momentelor de dipol pentru seriile de substanțe date în tabelul 20 și diferențele dintre aceste valori?

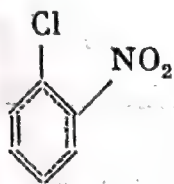
Tabelul 20

Sistemul chimic	μ (D) la 298°K	Sistemul chimic	μ (D) la 298°K	Sistemul chimic	μ (D) la 298°K
$CH_3-CH_2-CH_3$	0,085	CH_3-CH_2-Cl	1,98	CH_3-CH_2-Br	1,92
$C_6H_5-CH_3$	0,34	C_6H_5-Cl	1,55	C_6H_5-Br	1,48
$CH_2=CH-CH_3$	0,35	$CH_2=CH-Cl$	1,44	$CH_2=CH-Br$	1,407
$HC \equiv C-CH_3$	0,78	$HC \equiv C-Cl$	0,44	$HC \equiv C-Br$	0,1

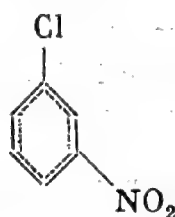
M Stabiliți grupările din moleculă care contribuie, prin deplasările de sarcină pe care le determină, la valoarea globală a momentului de dipol al moleculei. Cum variază aceste momente de dipol pentru fiecare serie de substanțe? Contribuțiile diverselor grupări din sistemele date se însumează sau se scad? Ce consecințe rezultă din această observație? Încercați ca pe baza ipotezelor formulate să efectuați un calcul aproximativ care să verifice ipotezele date în **P₁I**.

I Reluați fiecare din ipotezele formulate în **P₁I**. Pornind de la acestea, explicați valorile măsurate ale momentelor de dipol date în tabelul 20. Ce concluzie rezultă cu privire la valabilitatea ipotezelor aplicate?

P₃S În procesul de nitrare al clor-benzenului cu amestec sulfo-nitric (H_2SO_4 conc. + HNO_3 conc.) se obțin următoarele substanțe:



orto-clor-nitrobenzen
30,8%

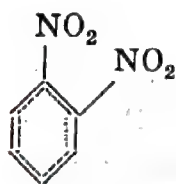


meta-clor-nitrobenzen
9,0%

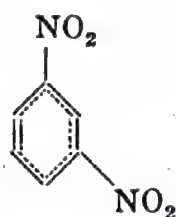


para-clor-nitrobenzen
60,2%

iar în procesul de nitrare al nitro-benzenului se obțin:



o-dinitro-benzen
(1,2-dinitro-benzen)
6,4%



m-dinitro-benzen
(1,3-dinitro-benzen)
93,3%



p-dinitro-benzen
(1,4-dinitro-benzen)
0,3%

Pe baza acestor observații experimentale s-au denumit substituenții care orientează preferențial substituțiile ulterioare în *orto* și *para* (în acest caz Cl—) substituenți de ordinul I, iar cei care orientează substituțiile ulterioare în *meta* (în problema dată O_2N —) substituenți de ordinul II. Clasificați substituenții indicați mai jos în substituenți de ordinul I și de ordinul II:

— CH_3 ; — $C(CH_3)_3$; — CCl_3 ; —F; —Br; —I; — CF_3 ; —CHO;
— $COCH_3$; — CH_2Cl ; — CH_2F ; — $N(CH_3)_3]^+Cl^-$.

M Împărțirea subsistemelor indicate în **P₃** în două clase presupune cunoașterea criteriului care să permită această diferențiere. Cunoașterea exactă a structurii subsistemelor date vă permite stabilirea acestui criteriu?

- I** Un substituent la nucleul aromatic poate exercita una dintre următoarele influențe :
- a) respinge electronii care determină legătura chimică prin care acest substituent este integrat în sistem (notație simbolică $A \rightarrow$) ;
- b) atrage electronii implicați în legătura chimică substituent-sistem (notație simbolică $A \leftarrow$) ; electronii neparticipanți se pot deplasa mult mai ușor decât electronii implicați în legături.
- Urmărind delocalizările de sarcină, datorate diferenței de electronegativitate dintre elementele subsistemului, cât și caracterul atrăgător de electroni al subsistemului nesaturat C_6H_5- și folosind totodată cele două exemple indicate în problemă, determinați substituenții de ordinul I și de ordinul II.

T₁ Propuneți o explicație care să releve relațiile ce există între efectele exercitate de diferiți substituenți ai hidrocarburilor aromatice și poziția în care vor intra substituenții ulteriori ai acestor sisteme.

R₁ V. P₂.

R₂ Toate explicațiile date la **P₁I** sînt corecte și se completează reciproc.

R₃ Substituenți de ordinul I: $-OH$; $-F$; $-Cl$; $-Br$; $-I$; $-CH_3$; $-CH_2Cl$; $-CH_2I$; $-OR$; $-NH_2$; $-NHR$; $-NR_2$.

Substituenți de ordinul II: $-CCl_3$; $-CONH_2$; $-COOR$; $-CHO$; $-COCH_3$; $-COOH$; $-COCl$; $-NO_2$; $-CF_3$; $-N(CH_3)_3]^+Cl^-$.

R_{T1} V. R₂ secvența 18.

Autoverificare — secvența 28

	P₁	P₂	P₃
timp	10 min	10 min	30 min
S	2	2	6
M	1	2,5	5
I	0,5	1,5	4
N =			
$8 \leq N \leq 10$	Continuați cu secvența 29 ;		
$6 \leq N < 8$	Reluați secvența 28 ;		
$0 \leq N < 6$	Reluați lucrarea, începînd cu secvența 13.		

PROBLEME ANTISTEREOTIP 2

- P₁** Cum se poate obține CH_4 din $\text{CH}_3\text{—CH}_3$?
- P₂** Cum explicați efectul atrăgător de electroni al nucleului aromatic ?
- P₃** Dați exemple din capitolul „Hidrocarburi” care să releve faptul că acumulările cantitative conduc la schimbări calitative.
- P₄** Cantitatea de metan obținută prin hidroliza Al_4C_3 este de trei ori mai mare decât cantitatea de impurități prezentă în proba de Al_4C_3 folosită. Ce volum de gaz va rezulta la hidroliza a 5 g Al_4C_3 ?
- P₅** Ce deosebiri și asemănări există între ciclohexan și ciclopentan ? Dar între conformațiile scaun și baie ale ciclohexanului ?
- P₆** Definiți următoarele concepte și noțiuni : a) interacție ; b) alcan ; c) izomerizare.
- P₇** Determinați limitele de variație a conținutului procentual în sulf legat chimic, care este posibil să fie conținut în cauciucul rezultat prin vulcanizarea copolimerului butadienă- α -metil-stiren.
- P₈** Un proces de polimerizare ar putea fi reprezentat schematic prin etapele din figura 51.
Scrieți reacțiile corespunzătoare acestor reprezentări schematice pentru cazul polimerizării propenei. Indicați modul în care se poate stabiliza macrosistemul activat, format în succesiunea de procese descrisă mai jos.

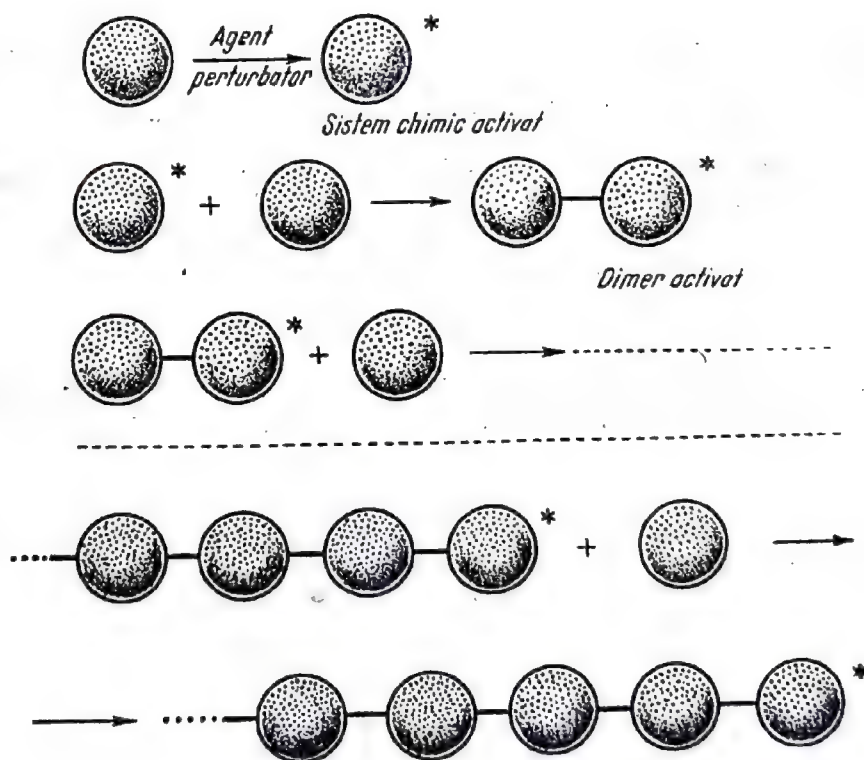
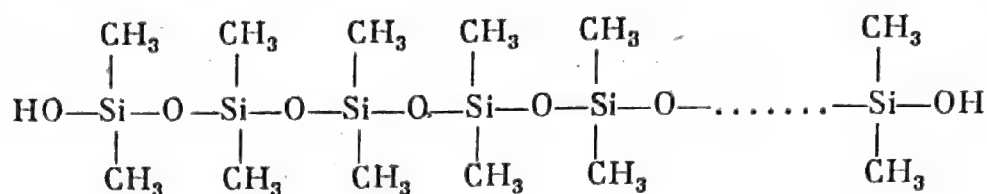
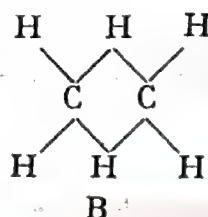
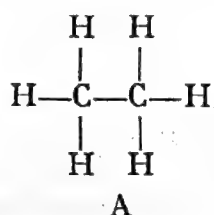


Fig. 51.

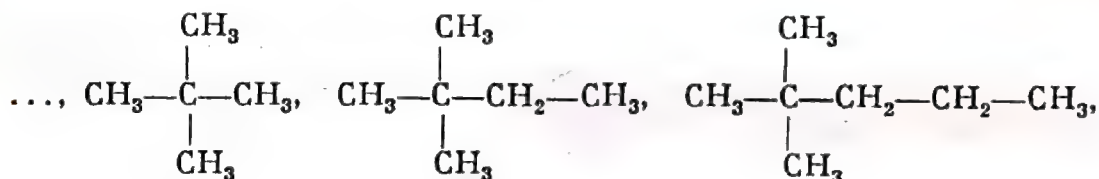
- P₉** Stabiliți care este monomerul din care s-a sintetizat cauciucul silionic, știind că acesta din urmă are structura :



- A fost aceasta o reacție de polimerizare ?
- P₁₀** Un produs macromolecular este termoplastic. Se poate trage de aici concluzia că acesta este format din macromolecule liniare ?
- P₁₁** Care este intervalul în care se poate exprima o eroare a conținutului procentual în carbon al unei hidrocarburi saturate, pentru ca aceasta să poată fi determinată prin calcul ?
- P₁₂** Ce argumente de natură chimică puteți aduce pentru a demonstra faptul că etanul are structura A și nu structura B ?

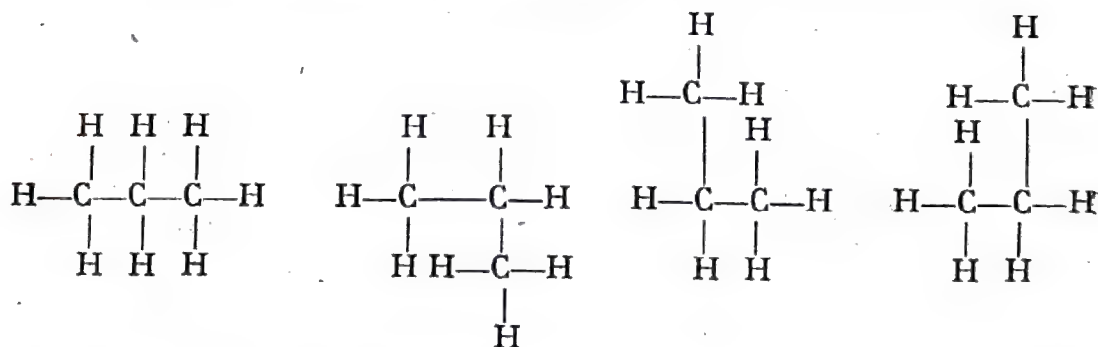


- P₁₃** Ce substanțe chimice pot începe în mod logic seria :



- P₁₄** Cum credeți că ar putea fi îmbunătățite proprietățile cauciucului ?
- P₁₅** Propuneți o problemă în rezolvarea căreia să vă folosiți de formula generală a unei hidrocarburi.
- P₁₆** De ce nu se poate scrie cu cerneală pe o folie de polietilenă ?
- P₁₇** Ce produse se obțin dacă un amestec de C_6H_6 și Cl_2 (raport molar 1 : 1) este introdus într-un vas de reacție din Fe și iradiat cu un fascicul de radiații ultraviolete ?
- P₁₈** Care este cauza egalității unghiurilor $\widehat{\text{HCH}}$ din metan ? Vor avea aceste unghiuri aceeași valoare în etan ? Explicații.
- P₁₉** Cum credeți că poate fi separat un polimer din soluția sa într-un solvent ?
- P₂₀** Puteți da o explicație pentru conductibilitatea termică redusă a materialelor plastice ? Verificați dacă ipoteza pe care se bazează raționamentul dvs. permite explicarea conductibilității termice deosebite a metalelor ?

- P₂₁** Dați explicații calitative pentru a justifica următoarele proprietăți ale polietenei românești Ropol :
- produs nepolar ;
 - își menține forma până la 60°C ;
 - flexibil chiar la temperaturi scăzute ;
 - nu se umectează ;
 - foarte bun izolator electric ;
 - netoxic ;
 - rezistent la acțiunea unor reactivi ;
 - la temperatura normală nu se dizolvă în nici un solvent.
- P₂₂** Ce credeți că se întâmplă cu moleculele de benzen dacă acestea sînt introduse într-un câmp magnetic ?
- P₂₃** Să se demonstreze că la o conformație total intercalată a *n*-butanului, atomii de carbon sînt în același plan.
- P₂₄** De ce nu se pot izola produșii intermediari de la adăția hidrogenului la benzen ?
- P₂₅** 1,2-Dimetil-ciclopropanul se prezintă, în stare lichidă, sub trei forme care au temperaturile normale de fierbere la 760 mm Hg de 29,0 ; 37,5 ; 32—33°C, iar densitățile de : 0,6769 ; 0,6928 și respectiv 0,6806 g/cm³. Stabiliți și explicați natura exactă a celor trei forme prezentate. Explicați aceste observații.
- P₂₆** Ce înțelegeți prin faptul că o moleculă are caracter aromatic ?
- P₂₇** Să se propună zece moduri de a reprezenta simbolic metanul.
- P₂₈** Ce concluzii se pot desprinde din faptul că următoarele patru structuri corespund de fapt aceleiași substanțe :



- P₂₉** Credeți că s-ar putea îmbunătăți calitățile benzinei dacă s-ar adăuga în ea apă ? Explicații.
- P₃₀** În ce condiții trebuie să se lucreze la clorurarea toluenului pentru a obține cu randament maxim clorură de benziliden ?
- P₃₁** Care este deosebirea dintre parafină și polietenă ?
- P₃₂** Să se determine momentul de dipol electric al acetilenei, cunoscînd structura acesteia.
- P₃₃** De ce prin polimerizarea butadienei se obține :
- $$\begin{array}{c}
 (-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n \text{ și nu } \dots-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-\dots ? \\
 | \\
 \text{CH}=\text{CH}_2
 \end{array}$$

- P₃₄ În ce ordine se succed elementele principale ale moleculei CH_3CH_3 ? Ce anume determină această ordine?
- P₃₅ Determinați volumul de gaze, în condiții normale, care rezultă prin combustia unui amestec metan-etan în raportul masic 1 : 1.
- P₃₆ Benzenul arde sau întreține arderea?
- P₃₇ Ce condiții sînt necesare pentru a obține un cauciuc sintetic?
- P₃₈ În două fiole închise se află butan, respectiv izobutan. Cum puteți recunoaște cele două hidrocarburi, fără a sparge fiolele?
- P₃₉ Ce se înțelege prin faptul că masa moleculară a metanului este 16?
- P₄₀ Stabiliți dimensiunile minime ale unui cilindru în care ar putea să încapă o moleculă de benzen.
- P₄₁ Faptul că un material plastic nu este solubil în benzen poate fi un argument pentru a formula concluzia că structura macrosistemelor componente ale materialului respectiv este tridimensională?
- P₄₂ Prin explozia unui amestec oarecare de oxigen și hidrogen într-un recipient de 20 l se înregistrează o scădere a presiunii cu 6 atm. Ce volum de metan conduce, prin ardere completă, la aceeași cantitate de apă? (Volumul apei formate prin explozie se consideră neglijabil.)
- P₄₃ Un amestec de benzen, toluen și o-xilen este supus unei reacții de oxidare cu ozon și apoi hidrolizei, obținându-se substanțele A, B, C, D, respectiv în raportul molecular exact : 12 : 8 : 3 : 1.
- Să se scrie ecuațiile chimice ale reacțiilor și să se determine substanțele A, B, C și D arătându-se și denumirile acestora. Să se stabilească compoziția procentuală a amestecului de hidrocarburi aromatice folosit.

§ III. DERIVAȚI AI HIDROCARBURILOR CU GRUPĂRI FUNCȚIONALE MONOVALENTE

SECVENȚA 29

DERIVAȚI HALOGENAȚI. STRUCTURĂ. PROPRIETĂȚI FIZICE

- P₁S** Revedeți tabelul 10 (secvența 9). Pe baza cunoștințelor anterioare și a formulelor generale indicate în acest tabel, dați exemple de compuși halogenați, indicând atât formulele moleculare cât și formulele lor structurale. Discutați natura interacțiilor între elementele acestor sisteme chimice cât și a interacțiilor intersistemice. Stabiliți cu aceste premize proprietățile fizice ale derivaților halogenați: orientarea momentului de dipol, starea de agregare în condiții normale, solubilitatea etc.
- M** Ce elemente presupune discutarea naturii interacțiilor intra- și intersistemice? Ce tipuri de interacții pot apărea în aceste sisteme? Ce diferențieri apar în următoarea serie de derivați halogenați: $R-F$, $R-Cl$, $R-Br$, $R-I$? Discutați comparativ proprietățile fizice pentru aceste tipuri de sisteme chimice (R fiind un radical hidrocarbonat).
Ce deosebiri există între: $R-CH_2-CH_2-X$, $R-CH=CH-X$, $R-C\equiv C-X$ și C_6H_5-X ?
- I** Care din interacțiile prezentate în tabelul 5 se pot regăsi la aceste sisteme? Ce factori le determină? Ce factori determină solubilitatea unei substanțe? Există în aceste sisteme elemente structurale cu acțiuni opuse în ceea ce privește solubilitatea? Care dintre acestea predomină? Ce solvenți vor solubiliza derivații halogenați? Exemplificați. Cum variază starea de agregare în condiții normale ($0^\circ C$ și 760 mm Hg) pentru următoarea serie de sisteme:
 CH_3-X , CH_3-CH_2-X , $CH_3(-CH_2)_2-X$, ..., $CH_3(-CH_2)_n-X$?
Aranjați următoarele substanțe în ordinea creșterii punctelor de fierbere: C_2H_5-F , C_2H_5-Cl , C_2H_5-Br , C_2H_5-I .
Ce relație există între starea de agregare, punctul de fierbere și punctul de topire al unei substanțe? Cum variază acestea cu temperatura sau cu presiunea?

T₁ Valorile momentelor de dipol (în Debye) pentru derivații halogenați de tipul CH_3-X și C_6H_5-X sînt următoarele:

Tabelul 21

$R \backslash X$	R-F	R-Cl	R-Br	R-I
CH_3-X	1,85	1,86	1,79	1,64
C_6H_5-X	1,39	1,55	1,48	1,29

Cum explicați deosebirile dintre acestea?

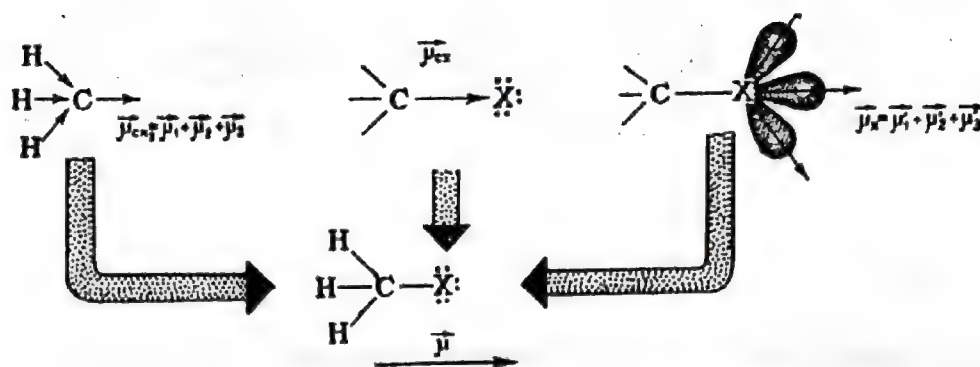
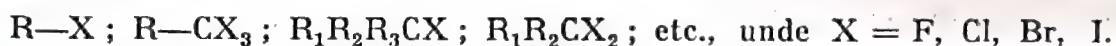


Fig. 52.

R_1 Numărul atomilor de halogen care pot substitui hidrogenul în molecula unei hidrocarburi poate fi mai mic sau egal cu numărul atomilor de hidrogen conținuți în sistem; prin urmare numărul derivaților halogenați care se pot obține este foarte mare în comparație cu cel al hidrocarburilor. De exemplu, numai de la metan, CH_4 , cea mai simplă hidrocarbură existentă, se cunosc 69 derivați halogenați. Prin urmare se poate scrie pentru fiecare derivat halogenat o formulă generală de forma: $C_m H_n F_p Cl_r Br_s I_q$, unde: $m \in \mathbb{N}$, iar n, r, s și q iau independent valori din seria: 0, 1, 2, 3, ... cu următoarele condiții: $n < 2m + 2$ și $p + r + s + q \leq 2m - n + 2$. O asemenea formulă generală nu este însă utilă; pentru sisteme simple se folosesc formule de tipul:



Conform datelor prezentate în tabelul 3 există o diferență de electronegativitate între carbon și halogeni, cu excepția iodului.

Totodată, grupele alchil au un efect inductiv respingător de electroni care determină o deplasare de sarcină în sistem, de același sens cu deplasarea cauzată de diferența de electronegativitate între halogen și carbon (v. fig. 52).

Prin urmare orice sistem halogenat saturat, de tipul $R-X$, va avea indiferent de natura halogenului, un caracter polar, vectorul momentului de dipol fiind orientat spre halogen: $R \rightarrow X$.

Stare de agregare: posibilitățile moleculelor de a interacționa între ele cresc în general, odată cu creșterea mărimii acestora, deoarece se mărește numărul elementelor sau subsistemelor din sistemul dat care pot interacționa cu alte sisteme chimice din vecinătatea lor.

Solubilitate: derivații halogenați nu se dizolvă în apă; aceștia pot conduce la interacții dipol-dipol însă energia implicată de legăturile de hidrogen din apă este mult mai mare decât energia de interacție dipol-dipol.

R_{T_1} Momentele de dipol indicate în tabelul 21 reprezintă suma vectorială a unor momente elementare determinate de specificul interacțiilor dintre elementele sistemului considerat. Stabiliți, după exemplul dat în R_1 , aceste componente pentru fiecare caz. Analiza comparativă a naturii acestor componente vă va permite stabilirea soluției la problema T_1 .

P_1		S	M	I
timp : 50 min		10	6	2
N = 10 N = 6	Continuați cu secvența 30.			
N = 2	Reluați secvența 29.			
N = 0	Citiți cu atenție soluțiile date la sfârșitul secvenței. Reluați secvența și stabiliți cauzele care nu v-au permis rezolvarea problemelor. Ce concluzii puteți desprinde de aici ?			

SECVENȚA 30

DERIVAȚI HALOGENAȚI. METODE DE OBTINERE

P₁S Stabiliți metodele de obținere ale derivaților halogenați folosind : a) alcani ; b) alchene ; c) diene ; d) alchine ; e) hidrocarburi aromatice ; f) alcooli ($R-OH$). Indicați condițiile în care pot avea loc aceste reacții (în fază gazoasă sau în soluție, în prezența sau absența catalizatorilor, valori coborâte sau ridicate ale presiunii și temperaturii etc.) și exemplificați fiecare transformare printr-o ecuație chimică particulară.

M Fragmentați problema dată în subprobleme. Scrieți cite o formulă pentru fiecare clasă de sisteme organice ce pot servi ca materie primă în procesul indicat. Ce formule generale se pot scrie pentru un derivat halogenat ? Alegeți pe cea mai simplă dintre acestea. Notind prin puncte reactanții și produșii de reacție necunoscuți, să se scrie o ecuație generală a procesului de sinteză a derivatului halogenat stabilit, pornind de la una din clasele de substanțe indicate. Analizând structura reactantului și a produsului de reacție cunoscut, stabiliți structura celorlalte substanțe care pot fi implicate în proces.

I Fie următorul caz particular :



Care subsistem al sistemului reactant a rămas neschimbat în acest proces ?

R

Ce atom sau grupare de atomi a fost înlocuită din reactant ?

R

Care este atomul sau gruparea de atomi nou introdusă?

R

Stabiliți cele mai simple sisteme chimice cunoscute care conțin acest subsistem.

R

Transcrieți ecuația (1) pentru fiecare din aceste subsisteme considerate ca reactanți.

R 1a

1b

1c

Pe baza stoechiometriei reacției, determinați ce produși pot rezulta în fiecare caz.

R 1a

1b

1c etc.

Folosind tabelul 6, stabiliți diferența dintre energiile legăturilor care s-au schimbat în cursul procesului.

R 1a 1b 1c etc.

Credeți că o reacție exotermă (în care se degajă căldură) este mai probabilă decât o reacție endotermă (în care se absoarbe căldură)? De ce?

R

Cea mai probabilă dintre transformările scrise este prin urmare

.

Ce stare de agregare au reactanții?

R

Procesul se va desfășura în fază gazoasă sau în soluție?

R

Creșterea temperaturii ar favoriza reacția indicată? Cum explicați aceasta?

R

Dar creșterea presiunii?

R

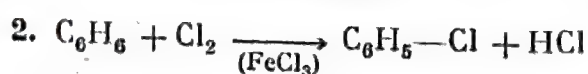
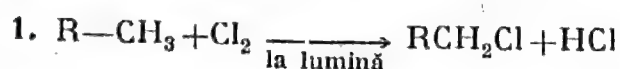
Particularizați reacția generală stabilită pentru sisteme chimice simple.

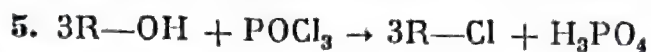
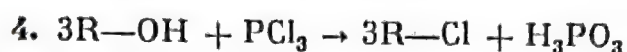
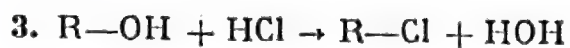
R

Analizați după același model toate celelalte procese.

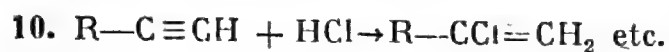
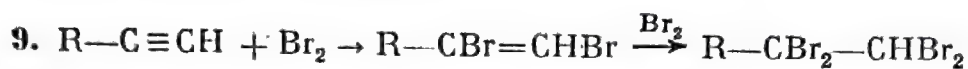
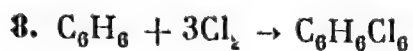
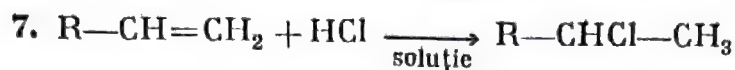
T₁ Stabiliți o formă concisă de reprezentare pentru metodele de sinteză ale derivaților halogenați.

R₁ Reacții de substituție :





Reacții de adiție :



R_{T1} Un exemplu îl poate constitui completarea unui tabel de tipul :

Tipul reacției	Exemple	Condiții
Substituție		
Adiție		

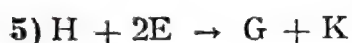
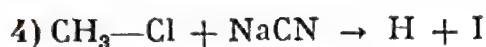
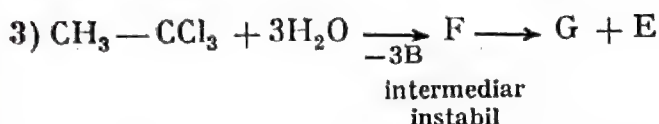
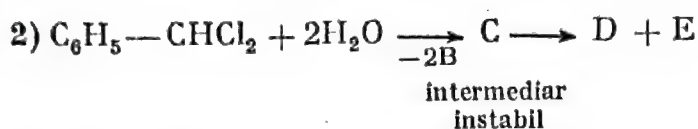
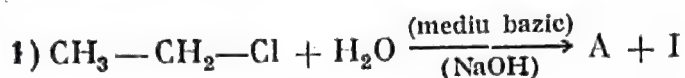
Ce avantaje ar prezenta elaborarea unor tabele de acest tip pentru toate clasele de substanțe organice ?

Autoverificare — secvența 30

P ₁	S	M	I
timp : 50 min	10	8	5
N = 10	Continuați cu secvența 31.		
N = 8	Bine ; este însă necesar să rezolvați cît mai multe probleme pentru a vă dezvolta o gândire independentă, flexibilă ; continuați cu secvența 31.		
N = 0 sau 5	Reluați secvența 30 ; căutați să descoperiți punctul în care v-ați oprit ; cum ați fi putut evita aceasta ?		

DERIVAȚI HALOGENAȚI. PROPRIETĂȚI CHIMICE

P₁S Stabiliți, în mod logic, sistemele care rezultă în următoarele transformări :

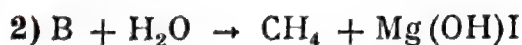
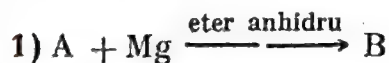


Transformările indicate sînt stoechiometrice.

M Posibilitatea stabilirii sistemelor chimice formate în procesele 1)–5) este determinată de cunoașterea structurii reactanților. Revedeți valorile energiilor de legătură C—C, C—H și C—Cl din tabelul 6. Cum pot fi folosite aceste valori pentru stabilirea produșilor de reacție? Verificați dacă soluția propusă pentru unul din procesele date este compatibilă cu celelalte procese.

I Care dintre legăturile prezente în sistemul CH₃—CH₂—Cl este mai slabă energetic? Determinați atomul care va fi atacat de gruparea HO[−], prezentă în mediul de reacție. Ce atomi sau grupare de atomi va fi înlocuită din molecula clor-etanului? Stabiliți o corespondență biunivocă între produsele rezultate din reacție și sistemele A și I, astfel încît această corespondență să fie compatibilă cu celelalte procese chimice.

P₂S Determinați substanțele notate prin litere în următoarele transformări (ecuațiile sînt stoechiometrice) :

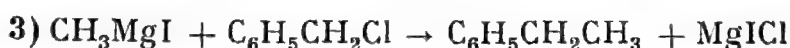
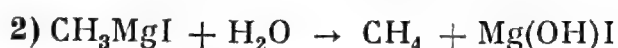
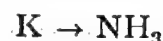
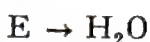
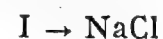
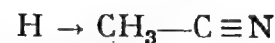
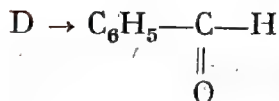
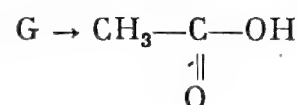
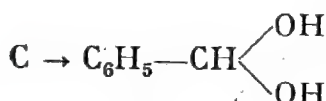
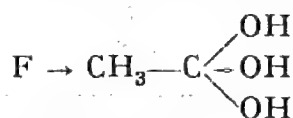
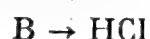
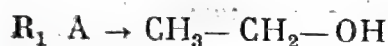
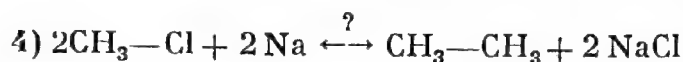
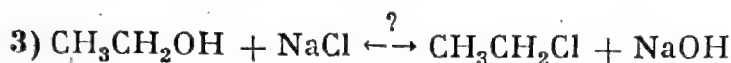
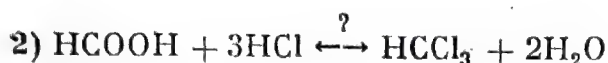
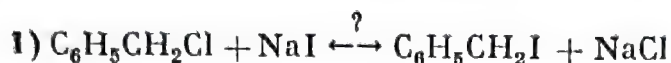


Scrieți o formulă generală pentru substanțele de tip B, denumite compuși Grignard, și discutați natura legăturilor chimice din aceste sisteme.

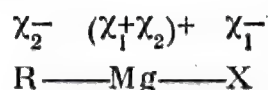
M Numărul și natura elementelor care alcătuiesc sistemele implicate într-un proces chimic se conservă. În ce mod poate fi utilizată această lege de conservare în vederea stabilirii structurii sistemelor A, B, C?

- I Stabiliți, pe baza ecuației 2), natura și numărul elementelor care alcătuiesc sistemul B. Cunoscând formula globală a acestui sistem, se poate determina natura și numărul elementelor componente ale sistemelor A și C? Ce formule de structură se pot scrie pentru aceste sisteme? Ce puteți spune despre natura interacțiilor dintre elementele componente? Sistemul B este un sistem chimic: a) organic; b) anorganic; c) organo-metalic?

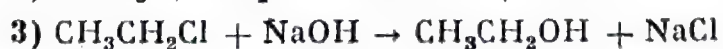
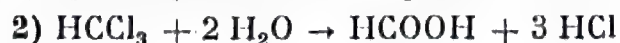
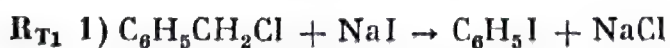
T₁ Determinați sensul în care se pot desfășura următoarele procese chimice:



Pentru compușii Grignard se poate scrie o formulă generală de forma:



unde χ_1 , χ_2 sînt sarcini fracționare.



Autoverificare — secvența 31

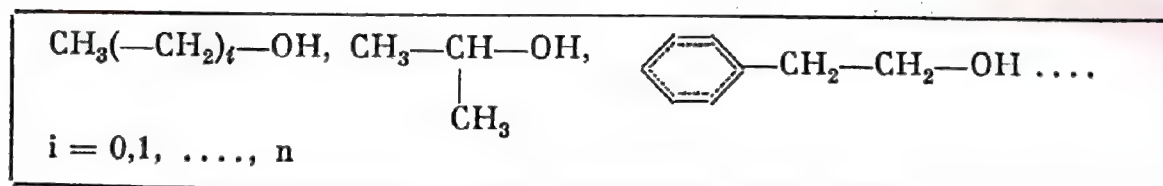
	P ₁	P ₂
timp	35 min	15 min
S	7	3
M	5	2
I	3	1
N =		
7 ≤ N ≤ 10	Continuați cu secvența 32.	
4 ≤ N < 7	Reluați secvența 31.	
0 ≤ N < 4	Reveniți la secvența 30.	

SECVENȚA 32

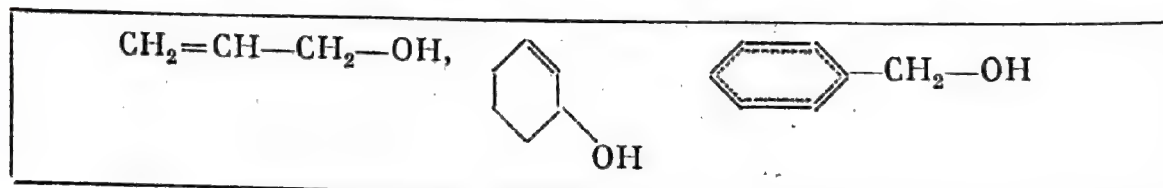
DERIVAȚI HIDROXILICI. PREZENTARE GENERALĂ

P₁S Ce diferențe structurale există între următoarele trei clase de derivați hidroxilici? Ce implicații au aceste elemente structurale asupra reactivității derivaților prezentați mai jos?

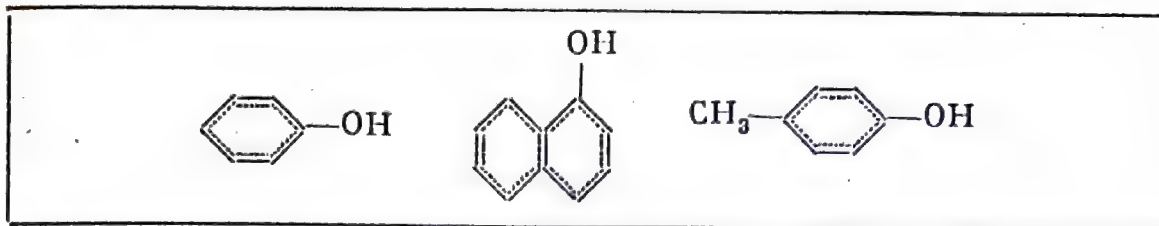
I Alcoolii simpli :



II Alcoolii alilici și benzilici

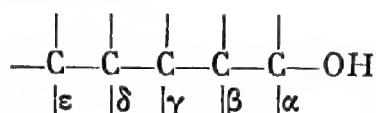


III Fenoli :



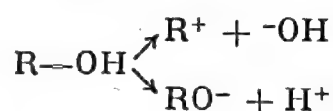
M Separați elementele structurale comune și elementele structurale diferite ale sistemelor date. Ce relații există între gruparea funcțională și celelalte părți ale sistemului din care face parte? Diferă aceste relații pentru cele trei tipuri de sisteme?

I Fie următoarea notație uzuală :



Ce influență va avea o legătură nesaturată de tipul $C=C$ în poziția α în raport cu gruparea funcțională $-OH$? Dar dacă se introduce o legătură nesaturată în poziția β ? Contribuie aceste elemente structurale la creșterea energiei implicate în legătura $C-O$ sau la diminuarea ei? În ce caz scade reactivitatea legăturii $C-O$?

În procesele de transformare ale acestor derivați sînt posibili frecvent, următorii doi intermediari de reacție :



unde prin R am notat un radical hidrocarbonat oarecare, inclusiv aromatic.

Diferă stabilitatea acestor sisteme intermediare posibile pentru cele trei clase indicate?

T₁ Discutați valorile punctelor de fierbere prezentate în tabelul 22. Cum explicați diferențele ce apar între alcooli și tioli?

Tabelul 22

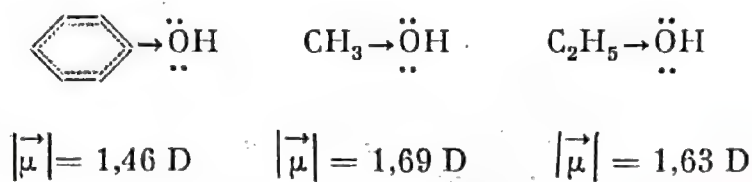
Sistemul chimic	P.f.(°C)	Sistemul chimic	P.f.(°C)
H-OH	100	H-SH	-61
CH ₃ -OH	64,7	CH ₃ -SH	5,8
CH ₃ CH ₂ -OH	78,3	CH ₃ CH ₂ -SH	37

T₂ Alcoolii inferiori : metilic, etilic și propilic se amestecă cu apa în orice proporție, în timp ce solubilitatea în apă a termenilor superiori ai seriei scade din ce în ce mai mult. Propuneți o explicație a acestei comportări și determinați pe baza acesteia o clasă de substanțe care să dizolve orice alcool.

R₁ Alcoolii simpli au o reactivitate normală în timp ce, în raport cu aceștia, alcoolii alilici și benzilici au o reactivitate mărită.

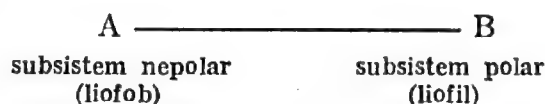
Fenolii (derivații hidroxicici ai hidrocarburilor aromatice cu gruparea —OH legată direct de nucleul aromatic) au o reactivitate redusă a legăturii C—O, însă nucleul de hidrogen este mult mai dezecranat în raport cu situația dintr-un alcool simplu. Aceasta determină creșterea acidității fenolilor (v. reacția cu NaOH).

Observație. Datorită delocalizării electronilor neparticipanți ai oxigenului, delocalizare determinată de caracterul atrăgător de electroni al subsistemului $C_6H_5\leftarrow$, momentul de dipol al fenolului va fi mai mic decât al alcoolilor saturați:



R_{T1} Diferențele dintre punctele de fierbere se explică prin capacitatea sistemelor de tipul R—OH de a forma legături de hidrogen (v. secvența 5), (capacitate raportată la numărul de grupări CH₂ ale moleculei), capacitate care scade treptat pe măsura creșterii radicalului hidrocarbonat din sistem. Peste acest efect se suprapune creșterea normală a temperaturilor de fierbere datorită creșterii posibilităților de interacție intersistemică.

R_{T2} Solubilitatea specifică a derivaților sistemelor chimice formate din două părți distincte:



prezintă afinitate pentru solvenți cu molecule nepolare prezintă afinitate pentru solvenți cu molecule polare

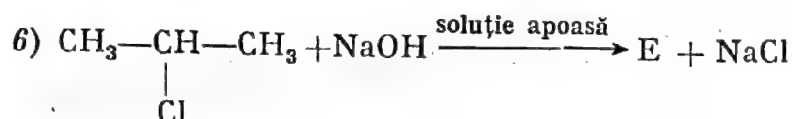
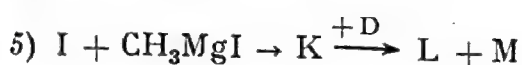
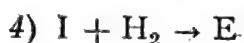
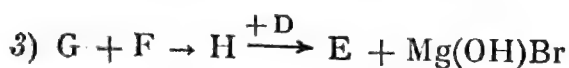
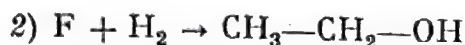
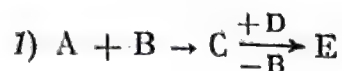
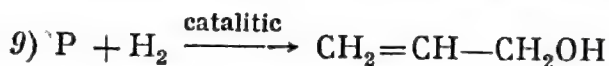
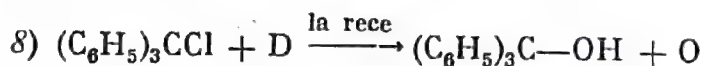
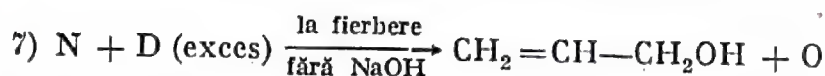
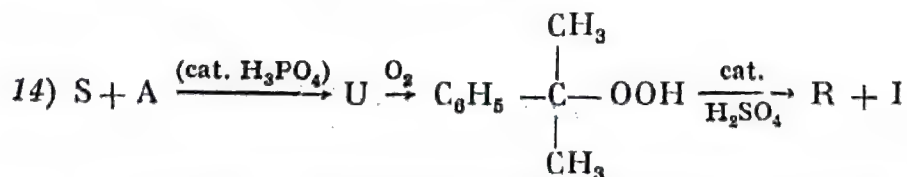
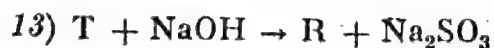
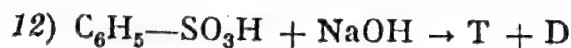
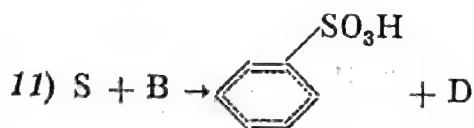
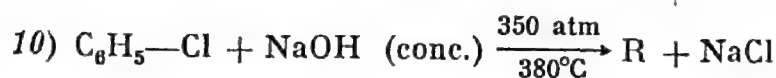
se explică prin natura rezultantei celor două efecte contrarii din cadrul aceluiași sistem.

Autoverificare — secvența 32

P ₁	S	M	I
timp : 50 min	10	8	6
N = 10 N = 8	Continuați cu secvența 33.		
N = 6	Reluați secvența 32.		
N = 0	Reluați lucrarea, începând cu secvența 29.		

DERIVAȚI HIDROXILICI. SINTEZĂ

P₁S Metodele de sinteză prezentate mai jos pentru cele trei clase de derivați hidroxilici prezintă o serie de deosebiri. Stabiliți substanțele notate prin litere și sugerați explicațiile corespunzătoare pentru deosebirile ce apar, folosind, printre alte elemente, și structura sistemelor ce se obțin din procesele date.

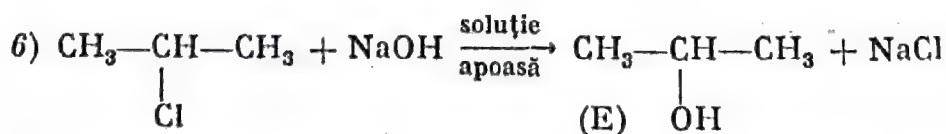
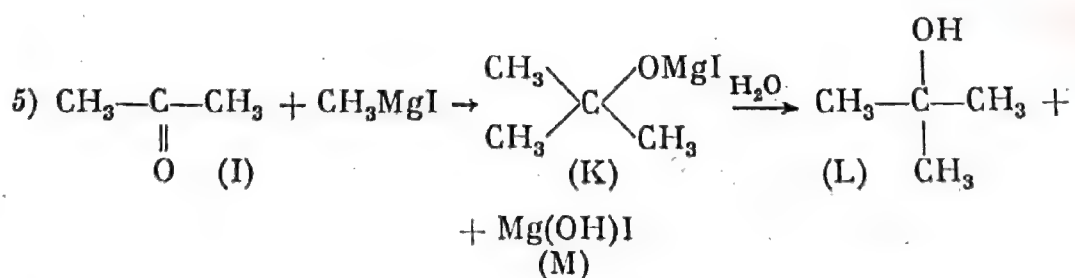
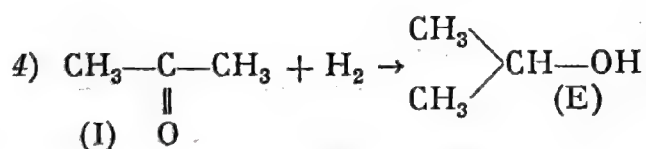
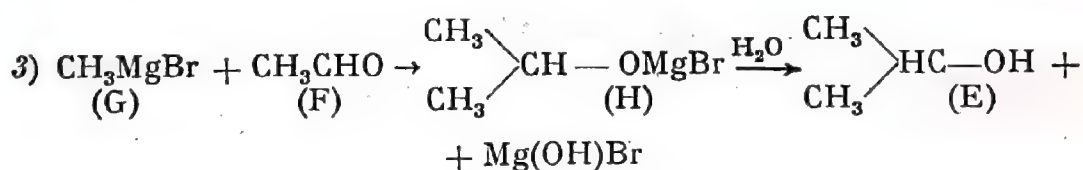
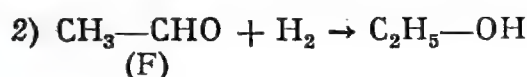
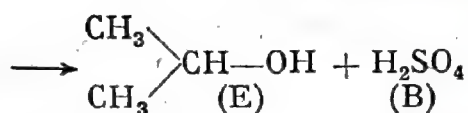
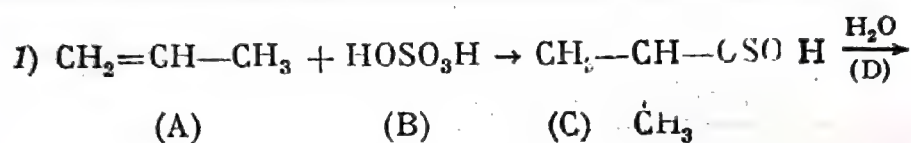
I Sinteza alcoolilor simpli :**II** Sinteza alcoolilor alilici și benzilici :**III** Sinteza fenolilor :

M Determinarea substanțelor notate prin litere presupune determinarea prealabilă a acelor ecuații care conțin un număr maxim de informații. Pe baza acestora, analizați și celelalte procese indicate în vederea stabilirii sistemelor necunoscute. Formulați un set de întrebări care să vă permită stabilirea deosebirilor dintre cele trei categorii de procese.

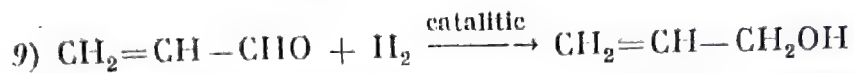
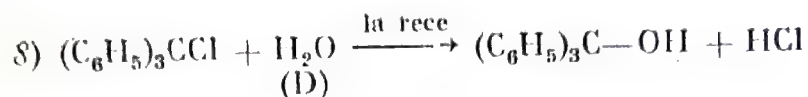
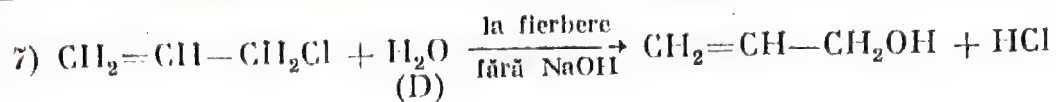
I Care este natura reacțiilor prin care se obțin cele trei tipuri de derivați hidroxilici? În ce condiții au loc acestea? Se pot aplica metodele de sinteză specifice uneia dintre clasele de derivați analizați la celelalte clase? De ce? Ce factori structurali intervin?

T₁ Prin ce metodă se poate obține CH₃CH₂OH, folosind un compus organo-magnezian de tip Grignard?

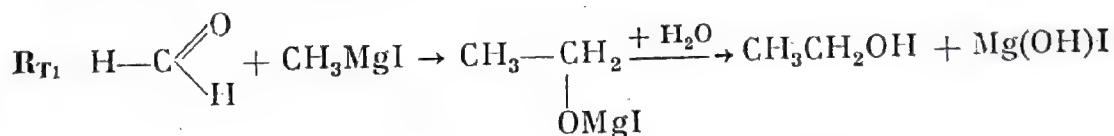
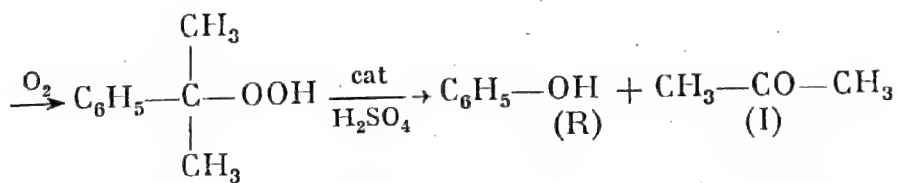
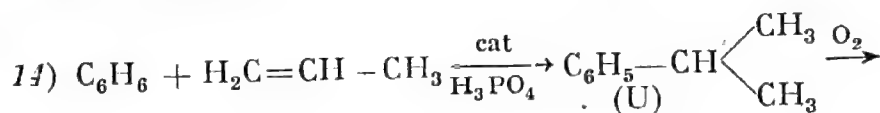
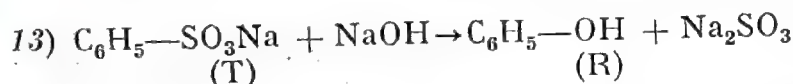
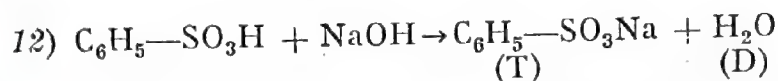
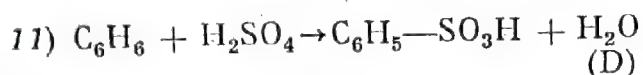
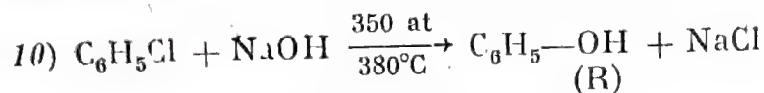
R₁ I Sinteza alcoolilor simpli:



II Sinteza alcoolilor alilici și benzilici :



III Sinteza fenolilor :



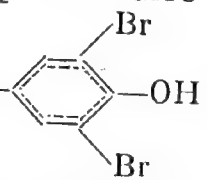
Autoverificare — secvența 33

P ₁	S	M	I
timp : 50 min	10	7	5
N = 10 N = 7	Continuați cu secvența 34.		
N = 5	Reluați secvența 33.		
N = 0	Reveniți la secvența 30.		

DERIVAȚI HIDROXILICI. PROPRIETĂȚI CHIMICE

P₁S Fie transformările chimice indicate mai jos, transformări care reflectă diversele posibilități de interacțiune intersistemică ale derivaților hidroxicilici. Folosind aceste date să se stabilească:

- structura sistemelor chimice A, B și C.;
- ecuațiile complete ale proceselor indicate;
- factorii care determină comportarea diferențiată a derivaților A, B și C.

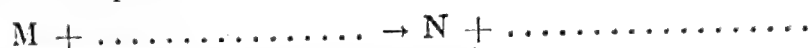
A	+ Br ₂	(1)	nu reacționează
		(2)	CH ₂ =CH ₂ + H ₂ O
		(3)	C ₂ H ₅ —ONa + 1/2 H ₂
	NaOH	(4)	nu reacționează
		(5)	C ₂ H ₅ —Cl + HOH
		(6)	C ₂ H ₅ —O—C ₂ H ₅ + HOH
		(7)	C ₂ H ₅ —O—SO ₃ H + H ₂ O
		(8)	C ₂ H ₅ —O—CO—CH ₃ + H ₂ O
		(9)	CH ₃ —CHO → CH ₃ COOH
B	+ Br ₂	(1)	CH ₂ Br—CHBr—CH ₂ —OH
		(2)	CH ₂ =C=CH ₂ + H ₂ O
		(3)	CH ₂ =CH—CH ₂ —ONa + 1/2 H ₂
	+ NaOH	(4)	nu reacționează
		(5)	CH ₃ —CHCl—CH ₃ + HOH
		(6)	CH ₂ =CH—CH ₂ —O—CH ₂ —CH=CH ₂ + H ₂ O
		(7)	HSO ₃ —O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —O—SO ₃ H + H ₂ O
		(8)	CH ₂ =CH—CH ₂ —O—CO—CH ₃ + H ₂ O
	oxidanți specifici	(9)	CH ₂ =CH—CHO → CH ₂ =CH—COOH
C		(1)	
		(2)	nu reacționează
		(3)	C ₆ H ₅ —ONa + 1/2 H ₂
	+ NaOH	(4)	C ₆ H ₅ —ONa + HOH
	numai în condiții foarte energice	(5)	C ₆ H ₅ —Cl
	condiții energice (catalitic)	(6)	C ₆ H ₅ —O—C ₆ H ₅ + NaBr
		(7)	nu reacționează
		(8)	C ₆ H ₅ —O—CO—CH ₃ + HCl
		(9)	nu reacționează

M Interacțiunile dintre elementele componente ale unui sistem determină structura acestuia. O structură anumită determină, la rândul ei, posibilitățile de interacțiune ale sistemului pe care îl caracterizează. Deci toate proprietățile chimice și fizice ale sistemelor chimice se vor explica pe baza structurii acestora, a interacțiilor implicate de o structură anumită.

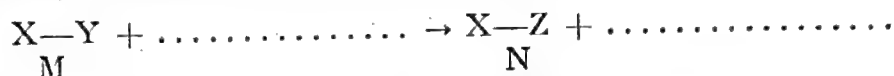
Ce elemente structurale specifice sistemelor A, B și C pot explica diferențierile dintre proprietățile lor chimice, dintre stabilitatea unor derivați similari ai acestora?

I Există în sistemele chimice derivate de la sistemul A, subsisteme identice? Pot constitui acestea subsisteme (părți) ale sistemului A? Stabiliți în acest mod structura sistemelor A, B și C.

Pentru determinarea sistemelor necunoscute care participă la un proces chimic de tipul:




transcrieți sistemele M și N în forma:



unde X reprezintă subsistemul din M care se regăsește în N, iar Y subsistemul din M care nu mai este regăsit în N, dar se va regăsi în ceilalți produși de reacție; iar Z este atomul, sau gruparea de atomi a sistemului N care nu provine din M, ci din reactanții folosiți. Stabiliți sistemele chimice care pot conține grupările Y și Z ca subsisteme componente. Alegeți dintre acestea pe cele care verifică procesul dat, care pot determina transformarea indicată a sistemului M, respectiv care pot rezulta ca produse secundare din această transformare.

T₁ Rezumați principalele proprietăți ale derivaților hidroxicili.

R₁ A: C_2H_5-OH ; B: $CH_2=CH-CH_2-OH$; C: -OH.

Autoverificare — secvența 34

P ₁	S	M	I
timp: 50 min	10	8	7
N = 10, 8 sau 7	Continuați cu secvența 35;		
N = 0	Reluați lucrarea, începând cu secvența 29.		

SECVENȚA 35

DERIVAȚI HIDROXILICI. REPREZENTANȚI

Ați înțeles relațiile exacte dintre structura și proprietățile derivaților hidroxicili? Această secvență vă permite o autoverificare. Dacă reușiți să rezolvați problema care urmează, fără a folosi întrebările și informațiile

ajutătoare din nivelele **M** și **I**, puteți trece cu încredere mai departe. Dacă nu, este cazul să reluați secvențele 32, 33 și 34 și după parcurgerea cu atenție a acestora, să reveniți la această problemă.

P₁S În contextul aspectelor generale prezentate în secvențele referitoare la derivații hidroxilici, discutați structura, metodele de sinteză și proprietățile următoarelor sisteme chimice:

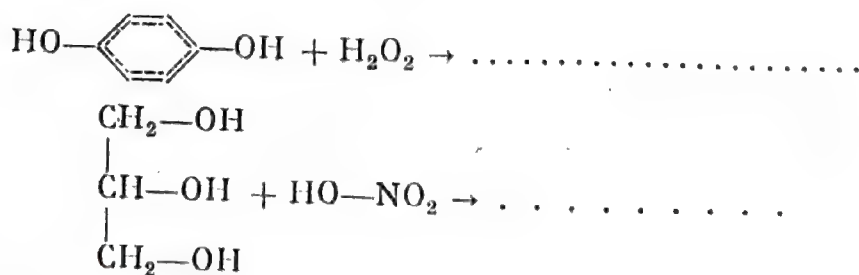
Tabelul 23

Sistemul chimic	Denumirea științifică și uzuală	Utilizări
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	1,2-etan-diol (glicol)	<ul style="list-style-type: none"> — materie primă în sinteza unor fibre artificiale; — lichid antigel pentru radiatoarele automobilelor
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	1, 2, 3-propantriol (glicerina)	<ul style="list-style-type: none"> — sinteza unor rășini folosite în obținerea de lacuri și vopsele; — sinteza explozivilor
$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	p-dihidroxi-benzen (hidrochinona)	— revelator fotografic

M În ce mod se poate rezolva o problemă de acest tip? Ce informații, date, proprietăți este necesar să cunoașteți pentru a le folosi în această problemă? Este utilă o sistematizare a acestor informații? Cum se poate realiza aceasta astfel încât timpul afectat să fie minim? Ce etape presupune rezolvarea problemei? Care este succesiunea lor?

I Sistematizați proprietățile și metodele de sinteză pentru derivații hidroxilici studiați. Care dintre aceste proprietăți vor caracteriza sistemele date în **P₁S**? Cum pot fi aplicate metodele generale de sinteză ale derivaților hidroxilici în acest caz? Ce deosebiri vor exista? Ce elemente structurale determină aceste deosebiri?

T₁ Determinați, în mod logic, sistemele chimice care se formează în următoarele procese:



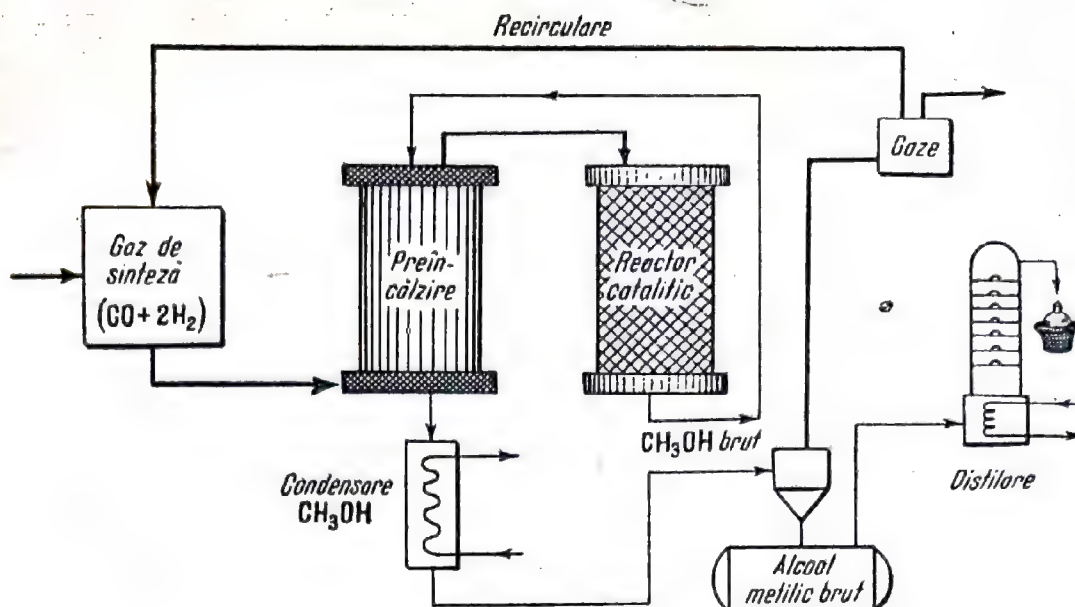
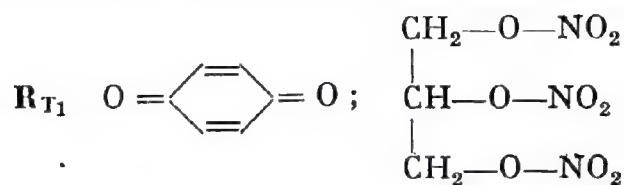


Fig. 53.

T_2 O cale de obținere a alcoolului metilic este folosirea gazului de sinteză ($CO + 2H_2$) care se transformă în alcool, sub acțiunea catalitică a Cu sau ZnO activat cu Cr_2O_3 . Procesul are loc la 250—300 atm. și 300—380°C.

Analizați reprezentarea schematică a procesului tehnologic pe care îl presupune această sinteză chimică, reprezentare indicată în figura 5, și explicați necesitatea fiecărei etape.

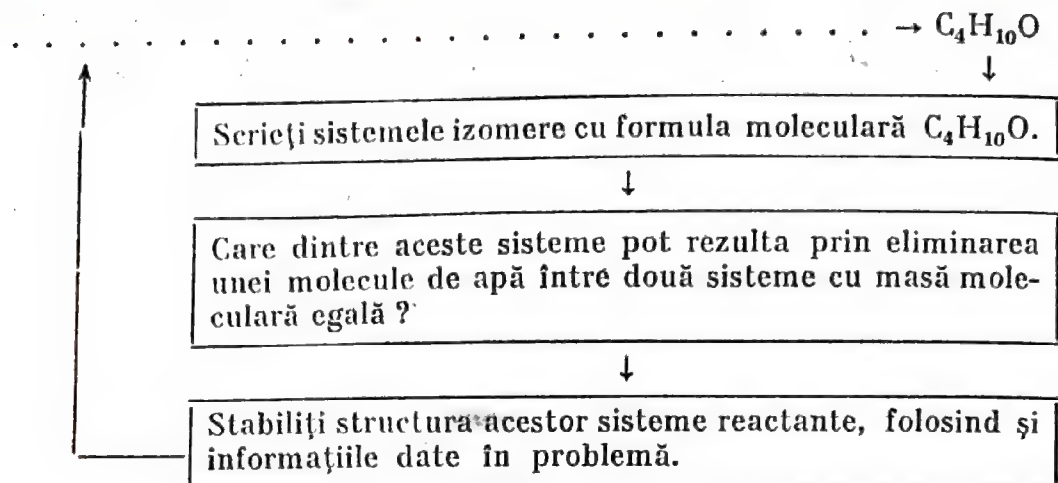
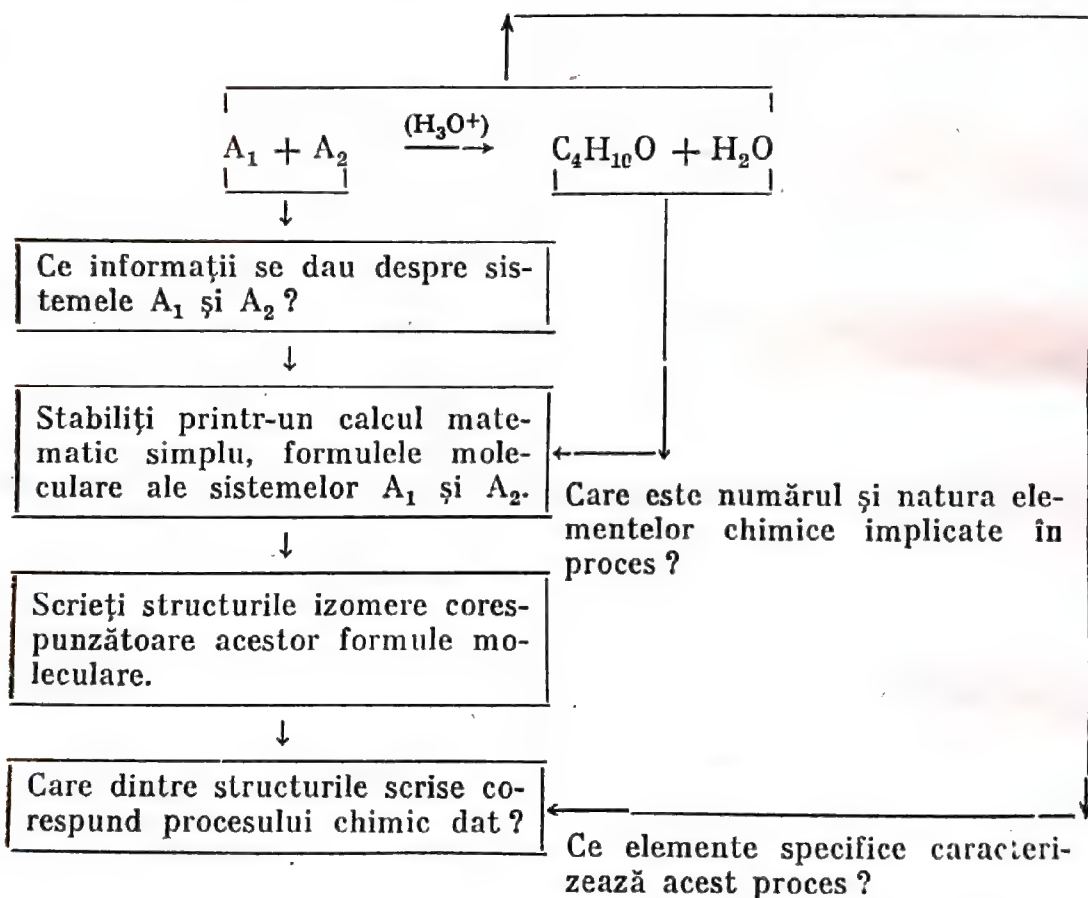


SECVENȚA 36

ETERI

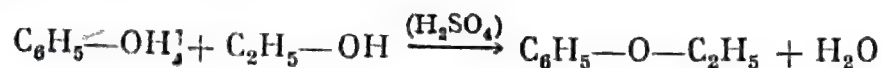
P₁S Un sistem chimic A, $C_4H_{10}O$, se formează prin eliminarea unei molecule de apă între două sisteme de masă moleculară egală, în mediu acid la cald. Determinați formula de structură a sistemului A și scrieți ecuația procesului chimic indicat. Să se discute structura sistemelor chimice de tip A și să se stabilească în ce condiții poate avea loc procesul invers celui discutat.

M Pentru stabilirea soluției puteți folosi una din următoarele metode:

A**B**

I Alegeți una dintre metodele indicate în nivelul M. Căutați să înțelegeți sensul real al fiecărei întrebări. Revedeți, acolo unde lucrurile sînt mai puțin clare, secvențele anterioare. Ce înțelegeți prin izomerie? Cum se pot determina structurile izomere ale unui sistem chimic dat prin formula sa moleculară?

P₂S Ce argumente puteți folosi pentru a explica de ce următorul proces chimic nu are loc?



Propuneți o succesiune de transformări prin care să obțineți $\text{C}_6\text{H}_5-\ddot{\text{O}}-\text{C}_2\text{H}_5$ din $\text{C}_6\text{H}_5-\ddot{\text{O}}\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5-\ddot{\text{O}}\text{H}$.

M Comparați acest proces cu cel din problema P_1 . Analizați diferențele care există între cele două cazuri.

Pentru a determina o metodă de sinteză a sistemului $\text{C}_6\text{H}_5-\ddot{\text{O}}-\text{C}_2\text{H}_5$ stabiliți principalele subsisteme componente ale acestuia și modul în care pot fi integrate aceste subsisteme în derivați ai fenolului și alcoolului etilic.

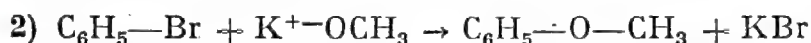
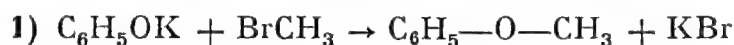
I Ce influențe exercită gruparea C_6H_5- asupra grupării $-\text{OH}$? Explică aceste interacții imposibilitatea unei transformări de tipul indicat în P_2 ?

T₁ Stabiliți sistemele chimice care pot rezulta în următorul proces:

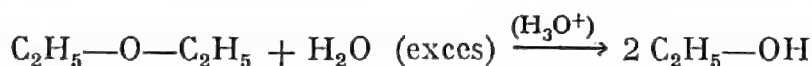
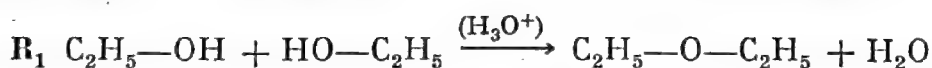
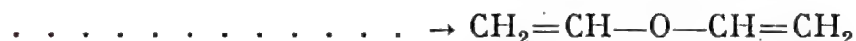


Cum se poate mări randamentul în metil-etil-eter?

T₂ Indicați care dintre următoarele procese pot avea loc. Argumentați răspunsul.



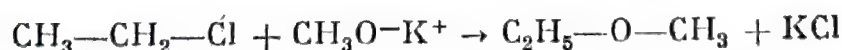
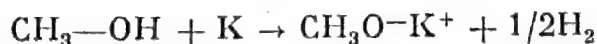
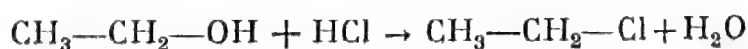
T₃ Completați următoarele procese chimice:



R₂ V. **T₂**

R_{T1} $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$, $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ și H_2O .

Pentru ca procesul să decurgă cu randament maxim, raportat la $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}_3$, se va folosi următoarea metodă:



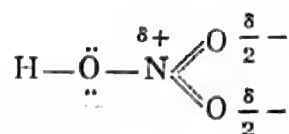
R_{T2} Procesul 1)

	P ₁	P ₂
timp	20 min	10 min
S	6	4
M	4	3
I	2	2
N =		
7 ≤ N ≤ 10	Continuați cu secvența 37.	
4 ≤ N < 7	Reluați secvența 36.	
0 ≤ N < 4	Reveniți la secvența 30.	

SECVENȚA 37

NITRODERIVAȚI

P₁S Știind că acidul azotic are structura indicată mai jos :



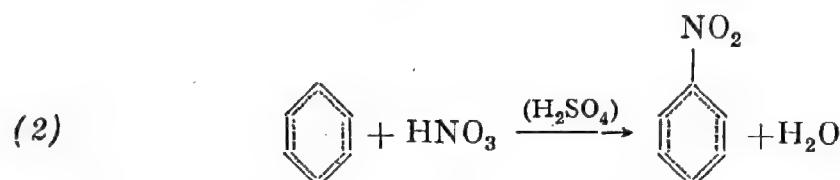
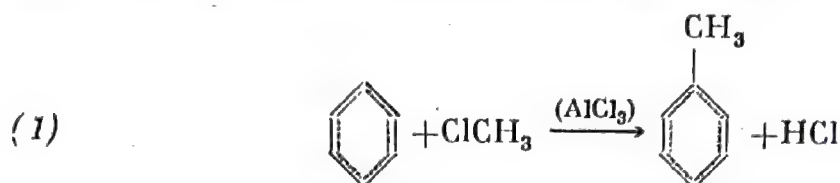
să se descrie structura nitroderivaților și să se indice efectul pe care îl va exercita gruparea nitro asupra sistemului chimic din care face parte.

M Cum explicați sarcinile parțiale existente în sistemul HNO_3 ? Reprezentați formula generală a unui nitroderivat. Este posibil ca acest sistem să fie caracterizat de o distribuție a sarcinilor parțiale similară celei din HNO_3 ?

I Ce factori trebuie să considerați pentru a explica existența sarcinilor parțiale în HNO_3 ? Cauza care determină această asimetrie a distribuției electronilor în HNO_3 se menține în cazul unui nitroderivat? Ce influențe specifice apar pentru un nitroderivat aromatic, de exemplu $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NO}_2$? Nitroderivații vor avea un moment de dipol? Dacă da atunci în ce sens va fi orientat acesta pentru $\text{H}_3\text{C—NO}_2$ și $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NO}_2$?

P₂S Dacă nitrarea alcanilor se poate face direct cu acid azotic, nitrarea hidrocarburilor aromatice nu poate fi realizată decât cu un amestec de acid azotic și acid sulfuric concentrat, numit amestec sulfonitric. În acest mediu se formează un cation care constituie agentul „propriu-zis” de nitrare. Stabiliți structura acestui cation, știind că mecanismul reacției de nitrare este similar mecanismului reacției Friedel-Crafts. Prezentați o reacție globală a procesului de interacție între H_2SO_4 și HNO_3 în soluție apoasă concentrată.

- M** Reprezentați, în paralel, ecuațiile globale pentru reacția de nitrare a benzenului și pentru reacția Friedel-Crafts (de exemplu obținerea toluenului din benzen, folosind ClCH_3 și drept catalizator AlCl_3). Scrieți, etapă cu etapă, mecanismul procesului de alchilare. Derulați, prin similitudine, mecanismul reacției de nitrare. Care este intermediarul cationic implicat în proces? Cum se poate obține acesta din H_2SO_4 și HNO_3 ?
- I** Reacțiile globale pentru cele două procese sînt următoarele:



iar mecanismul lor poate fi prezentat astfel:

(1)	(2)
$\text{ClCH}_3 + \text{AlCl}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3^+[\text{AlCl}_4]^-$ $-\text{HCl} - \text{AlCl}_3 \downarrow + [\text{AlCl}_4]^-$ 	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{Y}^+ + \text{Z}^- + \dots$ $-\text{HZ} \downarrow + \text{Z}^-$

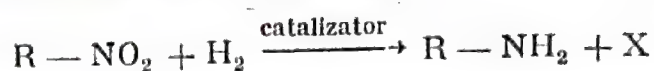
Care este structura cationului Y^+ ? Se va forma acesta din H_2SO_4 sau din HNO_3 ? Ce sisteme chimice vor fi prezente în soluția celor doi acizi concentrați? Cum vor interacționa acestea cu celelalte sisteme chimice? Ce echilibre se pot stabili?

- P₃S** Nitroderivații se pot reduce la amine fie cu H_2 , în prezența unui catalizator de Ni, fie în soluție, folosind reacția dintre metale și acizi (de exemplu $\text{Fe} + \text{HCl}$).

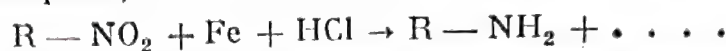
Stabiliți deosebiri între cele două procese de reducere ale nitroderivaților și analizați procesele redox care au loc în aceste transformări.

- M** Scrieți o ecuație generală a procesului de reducere pentru un nitroderivat de forma $\text{R} - \text{NO}_2$. Ce produși secundari rezultă în urma reacției? Stabiliți coeficienții reacției pe baza procesului redox care are loc.

I Completați următoarea reacție chimică :



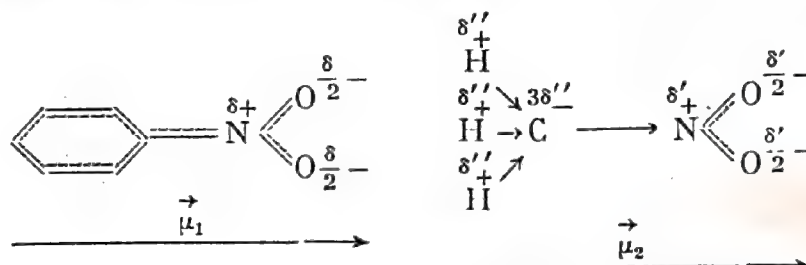
Ce subsisteme ale sistemelor reactante au rămas neschimbate? Ce elemente noi au fost introduse? Ce elemente chimice va conține sistemul X? Completați în mod similar și procesul:



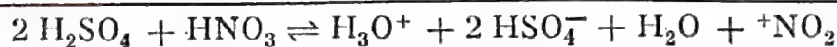
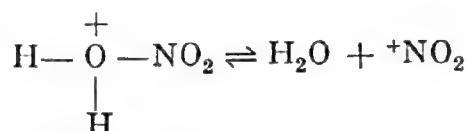
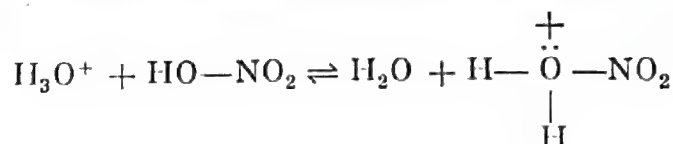
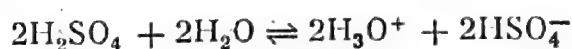
Stabiliți stările de oxidare ale fiecărui element din sistemele implicate în procesele descrise. Dacă radicalul R deranjează, considerați un caz particular, pentru simplitate CH_3-NO_2 .

Ce elemente își schimbă starea de oxidare în cursul proceselor? Pe baza conservării sarcinilor electrice transferate (egalitatea numerică a electronilor cedați cu cei primiți) stabiliți coeficienții fiecărui termen al ecuațiilor chimice scrise mai sus.

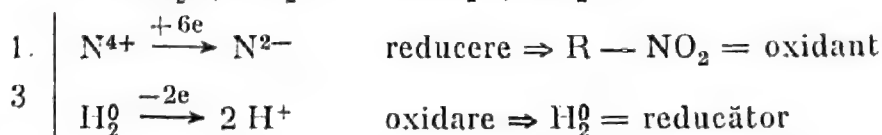
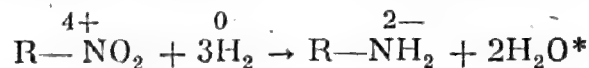
R₁ Cauza asimetriei în distribuția electronilor de legătură este diferența de electronegativitate între N și O. Sensul momentelor de dipol pentru nitrometan și nitrobenzen, este reprezentat mai jos :



R₂ $Y^+ \equiv {}^+NO_2$



R₃



* În acest proces se poate atribui, în mod ipotetic, radicalului R numărul de oxidare zero. Dacă se ține seama că atomul de azot este legat direct de un atom de carbon și de diferența de electronegativitate dintre azot și carbon, este necesar să se atribue radicalului R numărul de oxidare 1+ și prin urmare atomul de azot va fi descris în $R-NO_2$ și în $R-NH_2$ de numerele de oxidare 3+, respectiv 3-, ceea ce nu schimbă însă cu nimic rezultatul obținut în calculul coeficienților.

	P_1	P_2	P_3
timp	10 min	25 min	15 min
S	3	5	2
M	2	4,5	1
I	1	4	0,5
N =			
$7 \leq N \leq 10$	Continuați cu secvența 38.		
$5 \leq N < 7$	Reluați secvența 37.		
$0 \leq N < 5$	Reluați lucrarea, începînd cu secvența 30.		

SECVENȚA 38

CLASIFICAREA REACȚIILOR CHIMICE

- P_1S** Folosind exemplele din secvențele anterioare, stabiliți definiția și elementele caracteristice ale unui proces chimic (reacție sau transformare chimică).
- M** Pentru a simplifica rezolvarea problemei P_1S , considerați cîteva exemple de reacții chimice particulare. Prin ce elemente se caracterizează fiecare dintre aceste reacții ?
- I** Stabiliți asemănările și deosebirile dintre procesele chimice considerate. Ce caracteristici ale proceselor chimice au fost implicate în analize comparative ?
- P_2S** Figura 54 reprezintă patru tipuri fundamentale de procese chimice. Sistematizați transformările chimice studiate pînă acum pe baza acestei clasificări. Ce deosebiri și asemănări există între tipurile de procese indicate ? Ce element caracteristic al proceselor chimice a fost folosit drept criteriu pentru stabilirea acestei clasificări ?
- M** Problema dată necesită stabilirea unei corespondențe între două mulțimi : mulțimea tipurilor fundamentale de procese chimice definite în raport cu un anumit criteriu ce urmează a fi determinat ulterior și, pe de altă parte, mulțimea transformărilor chimice studiate pînă acum. Ce etape presupune aceasta ? Precizați deosebirile esențiale dintre cele patru tipuri de procese chimice indicate.
- I** Alegeți dintre procesele studiate în secvențele 1—36 pe cele mai semnificative. Raportați fiecare dintre aceste procese la deosebirile existente între cele patru tipuri de procese indicate în P_2S .

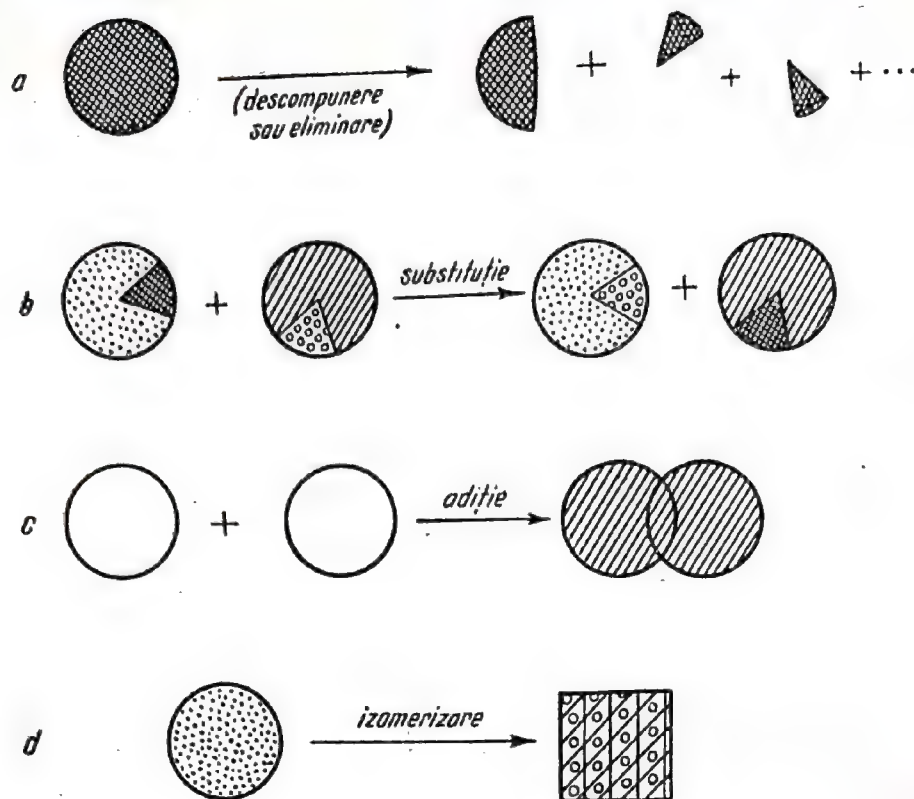


Fig. 54

Fie $r_1, r_2, r_3 \dots r_n$, reacțiile alese drept exemplu și t_1, t_2, t_3, t_4 tipurile de procese indicate în P_2S . Problema inițială, de stabilire a corespondenței între mulțimile :

$$\begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ \vdots \\ r_n \end{pmatrix} \xrightarrow{?} \begin{pmatrix} t_1 \\ t_2 \\ t_3 \\ t_4 \end{pmatrix}$$

se reduce astfel la n probleme de tipul :

$$(r_i) \xrightarrow{?} \begin{pmatrix} t_1 \\ t_2 \\ t_3 \\ t_4 \end{pmatrix}$$

În care dintre tipurile de reacții prezentate se regăsește procesul r_i ?

R₁ După cum rezultă din secvențele parcurse pînă acum, o transformare chimică este definită de evoluția unui sau mai multor sisteme chimice, scoase din starea de echilibru (din starea lor stabilă) în urma interacției cu alte sisteme, spre o nouă stare, stabilă în condițiile date. Aceasta presupune trecerea sistemelor reactante în produși de reacție printr-o infinitate de stări intermediare, cu stabilități relative diferite, trecere care se realizează astfel încît consumul de energie să fie minim și care este determinată de interacțiile între sistemele implicate în proces (vezi principiile chimiei).

Procesul chimic este caracterizat de următoarele elemente mai importante :

- natura sistemelor chimice implicate în proces (reactanți, produși de reacție, catalizatori, sisteme intermediare) ;
- natura stărilor intermediare ale sistemelor chimice implicate (radicali, molecule activate etc.) ;
- starea caracteristică mediului de reacție (solidă, lichidă, gazoasă, plasmă, coloidală etc.) ; se pot deosebi reacții în fază solidă (procesele de descompunere), în fază lichidă, în fază gazoasă etc. ;
- natura procesului catalitic (cataliză heterogenă sau omogenă, modul în care catalizatorul intervine în proces etc.) ;
- condițiile de desfășurare ale reacției (temperatură, presiune, catalizatori, solvenți, activatori, inhibitori, pH etc.) ;
- modul în care este influențat procesul de variația condițiilor de reacție ;
- natura interacțiilor care au determinat perturbarea sistemelor chimice inițiale ;
- reversibilitatea sau ireversibilitatea unor procese elementare ;
- caracterul exoterm (cu cedare de energie) ; sau endoterm (cu consum de energie) al procesului ;
- natura relațiilor existente între produșii de reacție și catalizatori ;
- natura relațiilor existente între produșii de reacție și reactanți ;
- relațiile existente între procesele elementare (succesiunea acestora în timp, influențele reciproce etc.) ;
- variația unor parametri de reacție în timpul procesului (volum, temperatură, presiune, concentrația în anumiți componenți în mediul de reacție, pH etc.) ;
- gradul de transformare, în condițiile date, a reactanților în produși (randament, grad de conversie) ;
- legile care caracterizează transformările cât și relațiile matematice ce le exprimă (de exemplu variația vitezei de reacție).

A discuta sau determina natura unui proces chimic înseamnă a discuta, respectiv a determina toate aceste elemente caracteristice.

Autoverificare — secvența 38

	P ₁	P ₂
timp	10 min	40 min
S	4	6
M	3	4
I	2	1,5
N =		
7 ≤ N ≤ 10	Continuați cu secvența 39.	
4 ≤ N < 7	Reluați secvența 38.	
0 ≤ N < 4	Reluați lucrarea, începând cu secvența 1.	

ECHILIBRUL CHIMIC

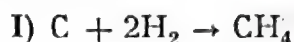
P₁S Dacă într-un vas de reacție închis reacționează, în prezența unui catalizator de nichel sau fier, cantități stoechiometrice de carbon și hidrogen, la 600°C, elementele se combină pînă în momentul în care amestecul gazos conține 32% CH₄ și 68% H₂.

După acest moment compoziția amestecului gazos din vasul de reacție rămîne constantă oricît s-ar menține acesta la temperatura de 600°C. În-călzind metanul în aceleași condiții de temperatură și presiune, se atinge aceeași stare de echilibru : 32% CH₄ și 68% H₂, formîndu-se desigur și cantitatea de carbon corespunzătoare stoechiometriei procesului. Cum explicați aceste rezultate experimentale ?

M Să se stabilească, printr-o analiză fragmentară a problemei, toate informațiile pe care le conține. Reprezentați procesele chimice care au loc prin ecuațiile corespunzătoare. Ce ipoteze se pot elabora pentru explicarea acestor date experimentale ? Ce condiții trebuie să îndeplinească ipotezele emise ? În ce mod le puteți verifica ? Stabiliți ipoteza corectă și explicați procesele de această natură pe baza principiilor fundamentale ale chimiei.

I Care dintre următoarele ipoteze pot fi verificate prin informațiile indicate în problemă ?

1. Cele două procese care au loc :



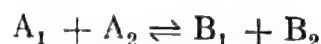
nu decurg complet, deoarece are loc și un proces de tipul :



2. În vasul de reacție se desfășoară în paralel procesele I) și II). În momentul în care cele două procese decurg cu viteze egale, compoziția amestecului rămîne constantă (s-a atins starea de echilibru).

3. În procesul I) metanul format din reacție se adsoarbe pe suprafața catalizatorului, blocînd în acest mod centrii activi ai acestuia. Alunci cînd toți centrii activi sînt blocați, reacția nu se mai poate desfășura. În procesul II) se descompun numai moleculele de metan care nu au fost adsorbite pe suprafața catalizatorului, prin urmare, pe baza unui calcul simplu, se poate determina existența acelorași concentrații ale sistemelor prezente în faza gazoasă.

P₂S Să se demonstreze că pentru un proces chimic reversibil care se desfășoară la o temperatură constantă T, conform ecuației :



starea de echilibru dinamic este caracterizată de o constantă de echilibru K, definită prin următoarea relație matematică :

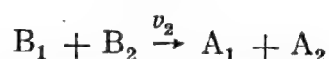
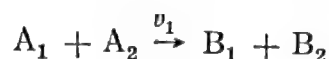
$$K = \frac{[\text{B}_1][\text{B}_2]}{[\text{A}_1][\text{A}_2]}$$

unde notația [...] se referă la concentrația sistemului indicat, în mediul de reacție, exprimată în moli/l.
Generalizați această problemă.

- M** Constanta de echilibru K este o mărime caracteristică unui proces chimic reversibil la echilibru. Cunoașteți alte elemente specifice stării de echilibru dinamic al unui proces chimic? Cum pot fi utilizate aceste elemente pentru a demonstra relația dată?

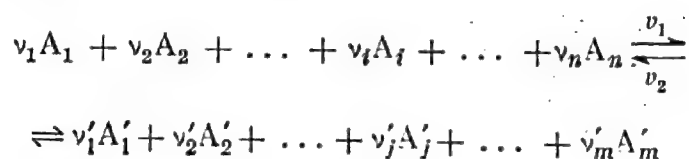
Pentru generalizarea problemei considerați o ecuație generală reversibilă și reluați raționamentul pe baza acesteia.

- I** Starea de echilibru chimic este caracterizată de egalitatea vitezelor reacțiilor opuse:

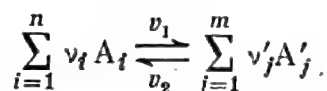


Ce relații puteți stabili între viteza de reacție v_1 și concentrațiile sistemelor implicate în proces: A_1 și A_2 ? Cum variază viteza de reacție cu aceste concentrații? Ce relație există între v_2 și concentrațiile sistemelor B_1 și B_2 ? Ce relație se obține dacă veți scrie egalitatea celor două viteze de transformare: $v_1 = v_2$?

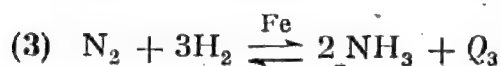
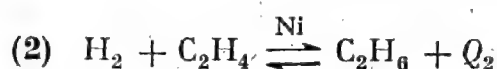
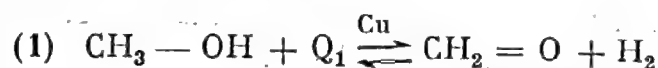
Generalizați problema pe baza ecuației:



sau:



- P₃S** Fie următoarele procese chimice:



În care Q_1 , Q_2 și Q_3 reprezintă valorile energiilor implicate în proces (de exemplu, dintre cele două reacții opuse descrise de ecuația 1, reacția:

$\text{CH}_3 - \text{OH} \xrightarrow{\text{Cu}} \text{CH}_2 = \text{O} + \text{H}_2$ este endotermă, necesitînd o energie externă Q_1 , în timp ce reacția:

$\text{CH}_2 = \text{O} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Cu}} \text{CH}_3 - \text{OH}$ decurge cu formare de energie; este exotermă).

Analizați următoarele constatări experimentale :

I

Creșterea presiunii în vasul de reacție determină evoluția procesului (1) spre stînga, iar a proceselor (2) și (3) spre dreapta; scăderea presiunii are efect invers.

II

Creșterea temperaturii deplasează procesul (1) spre dreapta, iar procesele (2) și (3) spre stînga.

III

Creșterea concentrației în H_2 va determina deplasarea proceselor în sensul în care concentrația în H_2 scade.

IV

Oxidarea H_2 , format în (1), cu aer, determină deplasarea procesului spre dreapta.

V

Micșorarea sau mărirea cantității de catalizator utilizată nu afectează echilibrul chimic stabilit.

și formulați pe baza acestora o lege generală caracteristică echilibrelor chimice.

M Stabilirea unei legi caracteristice echilibrului chimic pe baza observațiilor experimentale indicate, necesită generalizarea acestor observații. Pe baza experienței acumulate în rezolvarea problemelor anterioare, stabiliți ce etape presupune acest proces de generalizare. Dacă nu reușiți, analizați următorul exemplu din matematică :

efectuînd calculele ați stabilit că :

$\frac{2}{6} = \frac{1}{3}$ $\frac{4}{14} = \frac{2}{7}$ $\frac{6}{27} = \frac{2}{9}$	$\xrightarrow{\text{generalizare}}$	<p>pentru cazul în care :</p> $A = A_1 K$ $B = B_1 K \text{ se poate}$ <p>scrie că : $\frac{A}{B} = \frac{A_1}{B_1}$</p>
---	-------------------------------------	---

Ce etape a presupus acest proces de generalizare ? Care au fost elementele particulare, strict specifice, la care s-a renunțat ?
Aplicați, prin analogie, aceste concluzii în P_3 .

I Scrieți independent fiecare reacție chimică reflectată în ecuațiile globale (1), (2) și (3). Discutați influența următorilor factori : temperatură, presiune, concentrație, catalizatori, asupra acestor reacții. Comparați concluziile obținute cu observațiile experimentale I, II, ..., V.

T₁ Ce relație (raport, interdependență) există între legea deplasării echilibrului chimic, stabilită în P_3 , și legea acțiunii și reacțiunii studiată la fizică ? Puteți formula o lege similară care să caracterizeze sistemele biologice în echilibru ? (Considerați propriul organism ; dacă se acționează asupra acestuia cu o constrângere, care va fi răspunsul dat de organism ?)

Generalizați la un alt nivel aceste legi.

R₁ V. I 2.

$$R_2 \quad v_1 = k_1[A_1][A_2] \quad (1) \text{ și } v_2 = k_2[B_1][B_2] \quad (2)^*$$

Din condiția de echilibru dinamic $v_1 = v_2$, se obține, utilizând relațiile (1) și (2):

$$k_1[A_1][A_2] = k_2[B_1][B_2],$$

de unde

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[B_1][B_2]}{[A_1][A_2]}$$

în cazul general:

$$K = \frac{\prod_{j=1}^m [A'_j]^{v'_j}}{\prod_{i=1}^n [A_i]^{v_i}}$$

R₃ Legea deplasării echilibrelor chimice: dacă se acționează asupra unui ansamblu statistic de sisteme chimice, care se găsesc într-o relație de tipul: $\sum_i v_i A_i \rightleftharpoons \sum_j v'_j A'_j$ cu o „constrângere“, echilibrul se deplasează în sensul în care „constrângerea“ este diminuată.

Catalizatorul utilizat mărește viteza celor două procese opuse, însă fără a afecta valoarea constantei de echilibru.

Autoverificare — secvența 39

	P ₁	P ₂	P ₃
Timp	20 min	20 min	10 min
S	3	4	3
M	2	2	2,5
I	1,5	1	2
N =			
6 ≤ N ≤ 10	Continuați cu secvența 40		
4 ≤ N < 6	Reluați secvența 39		
0 ≤ N < 4	Reluați lucrarea, începând cu secvența 30.		

* Stabilirea expresiei constantei de echilibru, în mod riguros matematic, se poate realiza pe baza unor considerente termodinamice. Problema dată se referă însă la un raționament simplificat, intuitiv, valabil în unele cazuri particulare. Viteza de reacție, pentru o transformare de tipul: $a + b \rightarrow c + d$, se poate exprima în general prin relația: $v = k[a]^m[b]^n$, unde $m, n \in \mathbb{R}$ (m și n reprezintă numere reale) cu diverse valori posibile. În problemă s-a considerat cazul $n = k[a][b]$.

ACIZI ȘI BAZE

Informații

În decursul procesului istoric de dezvoltare a cunoașterii științifice, conținutul noțiunii de atom s-a schimbat continuu ; iată, de exemplu, câteva elemente specifice ale acestei noțiuni, reflectate în modelele elaborate de diferiți savanți (fig. 55).

Atenție deci ! Noțiunile folosite nu au un caracter absolut ; ele se impun cu necesitate în procesul cunoașterii, se dezvoltă, devin din ce în ce mai complexe, reflectând din ce în ce mai bine aspectele esențiale a ceea ce există, dar uneori, confruntarea cu datele experimentale poate demonstra falsitatea lor (dacă problema vă interesează, analizați de exemplu, teoria „flogisticului” în chimie, teoria forței vitaliste etc.).

Existențul (ceea ce există) este unic. Numeroasele modele care reflectă parțial și fragmentat acest existent, elaborate de oameni, în procesul de cunoaștere al lumii, sînt aproximative ; ele se îmbogățesc treptat, tinzînd asimptotic spre o reflectare fidelă a acestuia.

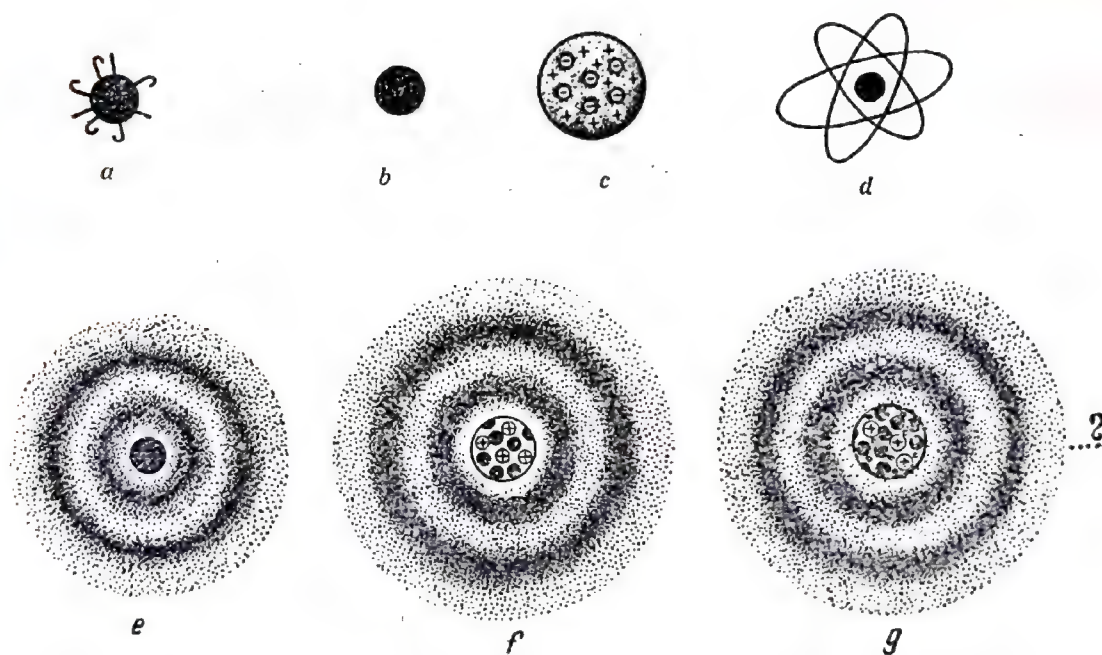


Fig. 55 Diferite modele atomice :

a — Modelul atomic imaginat de Leucip, Democrit, Lucretius Carus (i.e.n.) ; b — Modelul lui Dalton (1804) ; c — Modelul lui J. J. Thomson (1909) ; d — Modelul lui Bohr-Rutherford (1913) ; e — Modelul De Broglie-Schrödinger (1924). Traectoria electronului nu poate fi definită ; se poate vorbi despre probabilitatea de a întâlni electronii într-un anumit spațiu din vecinătatea nucleului (orbitalele atomice) ; f — Nucleul atomic este format din protoni și neutroni (1932) ; g — Nucleul atomic conține și alte particule în afară de protoni și neutroni.

EVOLUȚIA TEORIILOR DEPRE ACIZI ȘI BAZE

OBSERVAȚII EXPERIMENTALE

TEORIA EMPIRICĂ

Acizi : substanțe cu gust acru ;
exemple : acizii acetic, citric etc.
Baze : substanțe cu gust leșetic, grase la pipăit ;
exemple : NaOH, KOH etc.

<i>Lavoisier</i> 1780 stabilește că acizii conțin oxigen (H_2SO_4 , HNO_3 etc).	<i>Davy</i> 1814 descoperă substanțe cu proprietăți acide care nu conțin oxigen (HCl).	Se pun în evidență o serie de proprietăți comune acizilor sau bazelor (de exemplu, schimbarea culorii unor indicatori).
---	---	---

TEORIA CHIMICĂ

Clasifică acizii și bazele pe baza unor proprietăți generale, specifice acestor clase de substanțe.

Acizi : substanțe care reacționează cu metalele, formînd hidrogen, descompun carbonații cu formare de CO_2 , înroșesc hîrtia de turnesol.

Baze : substanțe care colorează hîrtia de turnesol în albastru și fenolftaleina în roșu, formează săruri cu acizii.

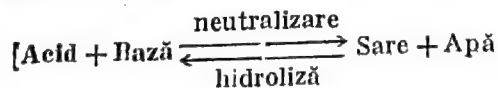
Arrhenius 1887

observă că toți acizii cunoscuți formează în soluții apoase ioni H^+ , iar bazele ioni OH^- .

TEORIA LUI ARRHENIUS

Acizi : substanțe care formează în soluții apoase ioni H^+ .

Baze : substanțe care formează în soluții apoase ioni HO^- .



Teoria se referă numai la interacțiunile în soluție apoasă.

După anul 1900 se studiază un număr mare de procese chimice în alți solvenți, mai puțin obișnuiți pînă atunci în chimie: NH_3 lichid, CH_3COOH glacial, SO_2 lichid, și de asemenea sînt studiate reacțiile chimice în săruri topite etc.

Teoria Lewis (teoria electronică)	Teoria Brönsted-Lowry (teoria protolitică)	Teoria Franklin-Cady-Jander (teoria solvenților)
Caracteristicile teoriei : — nu introduce solventul în definițiile considerate; — protonul nu mai este considerat elementul determinant al acidității; — acizii sînt sisteme chimice care pot accepta un dublet electronic neparticipant; — bazele sînt sisteme chimice care pot ceda un dublet electronic neparticipant formînd astfel o legătură chimică nouă.	Caracteristicile teoriei : — nu introduce solventul în definițiile date; — protonul apare ca element determinant al acidității; — acizii sînt definiți ca sisteme chimice care manifestă tendința de a elibera protoni în anumiți solvenți; — bazele sînt sisteme chimice care au capacitatea de a accepta protoni.	Caracteristicile teoriei : — se aplică tuturor solvenților ionizați; — o substanță are caracter acid în raport cu un solvent ionizat dat, dacă prin dizolvare în acest solvent, conduce la creșterea concentrației cationilor în soluția respectivă; — o substanță are caracter bazic în raport cu un solvent ionizat dat, dacă prin dizolvare în acel solvent, conduce la creșterea concentrației anionilor în soluția respectivă.

Este util deci să cunoașteți foarte bine conținutul și sfera noțiunilor pe care le folosiți, conținutul conceptelor și legilor cu care lucrați.

P₁S Urmărind evoluția pe care au cunoscut-o în chimie noțiunile de acid și bază și, determinat de aceasta, evoluția teoriei acizilor și bazelor evoluție caracterizată de cele șase momente semnificative indicate în tabelul 24, să se analizeze, în dinamica sa, acest proces evolutiv; să se precizeze raporturile (relațiile) care există între diversele teorii prezentate.

M Stabiliți elementele distincte ale fiecărei teorii prezentate, natura criteriului de clasificare folosit și modul în care se conservă, evoluează sau se schimbă aceste elemente.

I Să se determine ce elemente s-au păstrat și ce elemente noi au fost introduse atunci cînd, pe baza cercetărilor experimentale, s-au impus noi generalizări teoretice.

Urmăriți, de exemplu, pînă la ce moment prezența ionilor H^+ și OH^- a fost corelată cu caracterul acid sau bazic al unor sisteme chimice?

T₁ Explicați fiecare din următoarele noțiuni utilizate curent în chimie: oxidare, reducere, simbol chimic, structură, reacție, polaritate, dipol, electro-negativitate, reactivitate, energie chimică.

T₂ „Învățarea poate fi comparată mai mult cu aprinderea unei făclii și mai puțin cu umplerea unui sac gol“. Cum interpretați această afirmație? Ce concluzii puteți desprinde din aceasta cu privire la modul în care trebuie să învățați?

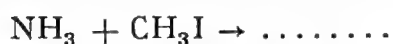
P ₁	S	M	I
timp : 50 min	10	9	8
N = 10, 9 sau 8	Continuați cu secvența 41.		
N = 0	Reluați secvența, acordând o atenție mai mare informațiilor prezentate.		

SECVENȚA 41

AMINE

Problemele P₂, P₃ și P₄ cuprinse în această secvență constituie simple aplicații ale cunoștințelor dobândite în secvențele anterioare. Rezolvarea acestora vă oferă totodată și posibilitatea de verificare a soluției date pentru problema P₁S.

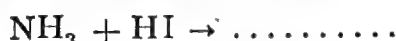
P₁S Ce substanțe pot rezulta din următoarea reacție :



În ce condiții trebuie să se lucreze pentru a se obține cu randament maxim (CH₃)₂NH ? Dar pentru obținerea (CH₃)₃N ?

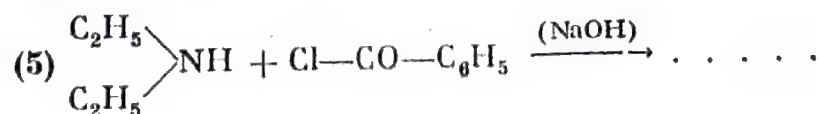
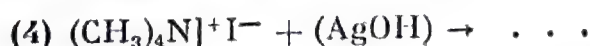
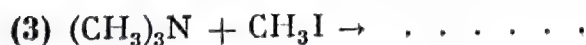
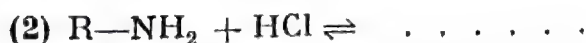
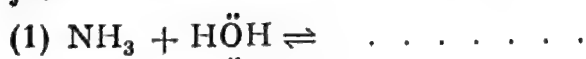
M Atunci când nu puteți stabili teoretic sistemele chimice care se vor forma în urma unor interacții date, încercați să stabiliți analogii cu alte procese chimice similare (proces determinate de interacții între sisteme chimice cu structură asemănătoare). Trebuie însă să folosiți cu maximă atenție aceste analogii. Cauza unei reacții chimice o constituie întotdeauna interacțiile dintre sistemele reactante, însă condițiile în care se desfășoară procesele pot determina evoluția acestora în diverse modalități. Ce analogie ați putea folosi pentru a stabili produșii de reacție în acest caz ?

I Completați în prealabil următoarea ecuație chimică :



Stabiliți natura interacțiilor care determină acest proces și încercați să corelați concluziile obținute cu situația din problema P₂.

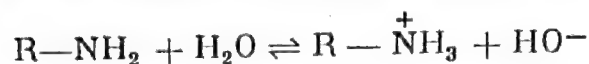
P₂ Determinați sistemele chimice care se vor forma în reacțiile indicate mai jos :





Stabiliți care dintre acestea pot fi considerate ca procese acid-bază (veți utiliza pentru aceasta teoria protolitică a acizilor și bazelor).

P₃ Știind că echilibrele chimice care se stabilesc în soluțiile apoase ale aminelor :



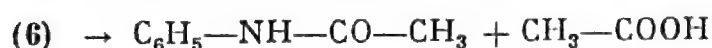
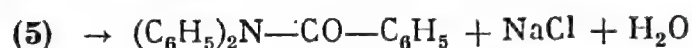
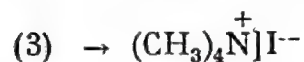
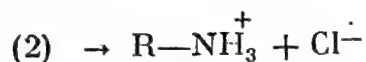
sînt caracterizate de o constantă de bazicitate :

$$K_b = \frac{[R-\overset{+}{N}H_3][HO^-]}{[R-NH_2]}$$

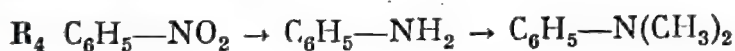
să se stabilească ce relații există între această constantă și constanta de echilibru. Ce factori influențează constanta de bazicitate ?

P₄ Cum se poate obține dimetil-anilină folosind nitrobenzen ?

T₁ Sintetizînd informațiile date sau stabilite prin rezolvarea acestor probleme, realizați o scurtă sinteză asupra structurii și proprietăților aminelor.



R₃ $K_b = K[H_2O]$ Deoarece $[H_2O]$ practic nu variază, K_b poate fi considerat o constantă a procesului reprezentat în P₃ pentru concentrații mici și foarte mici ale aminei.



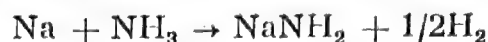
Autoverificare — secvența 41

	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄
timp	15 min	15 min	10 min	10 min
S	3	3	2	2
M	2	—	—	—
I	1	—	—	—
N =				
6 ≤ N ≤ 10	Continuați cu secvența 42.			
3 ≤ N < 6	Reluați secvența 41.			
0 ≤ N < 3	Reluați lucrarea, începînd cu secvența 29.			

PROBLEME ANTISTEREOTIP 3

P₁ Cum explicați că deși derivații halogenați sînt sisteme polare, totuși nu se dizolvă în apă?

P₂ Sodiul reacționează cu amoniacul conform ecuației:



Stabiliți care dintre aceste substanțe este o bază și care este un acid. Credeți că Na va reacționa în mod analog cu aminele: $\text{R}-\text{NH}_2$? Ce structură ar avea compusul rezultat în cazul în care reacția este posibilă și ce substanțe s-ar putea obține cu acest compus?

P₃ Cum explicați că un sistem chimic cu structura: $\text{R}-\text{C}(\text{OH})_3$ nu este stabil?

P₄ Explicați de ce reacția:



Poate avea loc, această reacție, în apă?

P₅ Într-un proces industrial de acilare cu clorură de benzoil a anilinei se pierde o cantitate mare dintr-un reactant. Stabiliți natura acestuia. În ce procent se pierde față de cantitatea de reactant folosită și cum se poate evita pierderea?

P₆ De ce metanul nu poate forma legături de hidrogen dacă se amestecă cu apă?

P₇ Scrieți structurile izomere ale alcoolilor cu formula moleculară $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$.

P₈ Cîți monometilfenoli pot exista și ce substanțe se vor obține prin oxidarea acestora? Dar prin clorurarea lor la lumină?

P₉ Clorurarea unei hidrocarburi saturate aciclice este un proces redox? Demonstrați.

P₁₀ Cum se poate obține $\text{CCl}_3-\text{CCl}_3$ din metan, apă și NaCl ?

P₁₁ Care dintre următoarele substanțe se vor hidroliza mai ușor și de ce:



P₁₂ Cîți izomeri poate prezenta hexaclorciclohexanul obținut prin clorurarea benzenului?

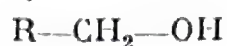
P₁₃ Pe baza datelor conținute în problemele anterioare, realizați o sistematizare a tuturor proprietăților și metodelor de obținere a derivaților halogenați.

P₁₄ Cum explicați lipsa de bazicitate a alcoolilor, deși aceștia sînt caracterizați de prezența a două dublete electronice?

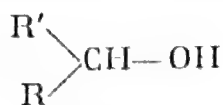
P₁₅ Cum vă explicați acțiunea dezinfectantă a alcoolului?

P₁₆ De ce CCl_4 nu arde și nu întreține arderea?

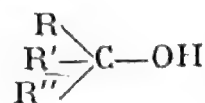
P₁₇ Ce deosebiri există între următoarele tipuri de alcooli:



primar



secundar



terțiar

- P₁₈ Ce diferențe există între derivații monohidroxic și polihidroxic? Analizați pentru simplitate seria:



- P₁₉ Care dintre următoarele substanțe are un moment de dipol mai mare:

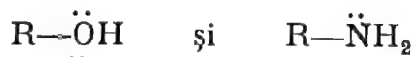


- P₂₀ Tabelul 25 cuprinde principalele utilizări ale unor derivați halogenați. Puteți sugera proprietățile care determină aceste utilizări (și eventual caracteristicile structurale)?

Tabelul 25

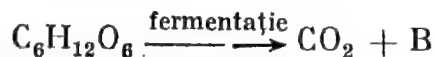
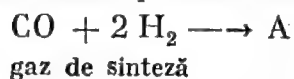
CF_2Cl_2	agent frigorific
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$ CHCl_3	anestezice
CH_2Cl_2 CCl_4	dizolvanți
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	intermediari în sinteza maselor plastice
hexaclorciclohexan	insecticid
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{Cl}$ $\text{C}_2\text{H}_5-\text{Cl}$ CH_3-Cl	intermediari în sinteze organice

- P₂₁ Precizați asemănările și deosebirile între următoarele clase de substanțe:



Alegeți dintre acestea numărul minim de noțiuni, necesar și suficient, pentru a le explica pe celelalte.

- P₂₂ Doi derivați hidroxic A și B cu masele moleculare de 32 și respectiv 46, se obțin prin următoarele procese chimice:



Să se determine structurile derivaților A și B și să se indice clasa din care fac parte.

Determinați volumul gazului de sinteză necesar pentru obținerea a 12 kg substanță A.

- P₂₃ Să se determine formula moleculară a unei hidrocarburi care conține 82,7% C și să se indice câți derivați mono- și diclorurați diferiți poate da fiecare din izomerii posibili. Presupunind că s-ar forma în exclusivitate numai derivați diclorurați care va fi compoziția procentuală a amestecului acestora pentru fiecare izomer (reactivitatea hidrogenilor primari, secundari și terțiari este în raportul 1 : 3 : 5)?

§ IV DERIVAȚI AI HIDROCARBURILOR CU GRUPĂRI FUNCȚIONALE BIVALENTE

SECVENȚA 42

DERIVAȚI CARBONILICI. PROPRIETĂȚI FIZICE. STRUCTURĂ

P₁S În tabelul 26 sînt prezentate cîteva constante fizice ale derivaților carbonilici (aldehide: $\text{R}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{H}$ și cetone: $\text{R}_1-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{R}_2$; R, R₁ și R₂

fiind radicali hidrocarbonați). Să se determine structura exactă a derivaților carbonilici caracterizați de constantele indicate în tabel și să se precizeze deosebiriile dintre structurile caracteristice aldehydelor și cetonelor.

M Determinați subproblemele în care se poate descompune problema P₁. Pentru care dintre sistemele indicate se poate determina structura fără a folosi valorile constantelor fizice din tabel? Ce elemente structurale reflectă fiecare dintre aceste constante? Cum se vor deosebi aceste constante pentru aldehide și cetone? Dar pentru izomerii de poziție ai aldehidelor, respectiv cetonelor?

I Scrieți formulele tuturor izomerilor posibili pentru sistemele cu formula moleculară: a) CH₂O; b) C₂H₄O; c) C₃H₆O; d) C₄H₈O; e) C₅H₁₀O; f) C₇H₁₄O; g) C₈H₁₆O.

Tabelul 26

Derivatul carbonilic*	p.t. (°C)	p.f. (°C)	d (g/cm ³)	μ (D)
CH ₂ O	-92	-19	0,815	2,34
C ₂ H ₄ O	-123,5	20,8	0,783	2,69
C ₃ H ₆ O	-81	49,5	0,807	2,58
C ₃ H ₆ O	-94,6	56,5	0,791	2,80
C ₄ H ₈ O	-99	75,7	0,817	2,57
C ₄ H ₈ O	-65,9	63...64	0,794	2,58
C ₄ H ₈ O	-85,5	79,6	0,81	2,82
C ₅ H ₁₀ O	-92	103,4	0,82	2,57
C ₅ H ₁₀ O	-51	92,5	0,802	2,60
C ₅ H ₁₀ O	-92	95	0,805	2,76
C ₅ H ₁₀ O	-77,8	102	0,81	2,72
C ₅ H ₁₀ O	-42	101,7	0,82	2,70
C ₇ H ₁₄ O	-26	179	1,049	2,99
C ₈ H ₁₆ O		193...194	1,025	2,48
C ₈ H ₁₆ O	20,5	202,3	1,03	2,96

* În tabel este indicată formula moleculară a derivatului carbonilic

— Care dintre sistemele izomere scrise pentru fiecare caz este un derivat carbonilic (include în structura sa un subsistem $>C=O$) ?

— Specificați pentru fiecare derivat carbonilic dacă acesta este o aldehydă sau o cetonă.

— Reluați fiecare din punctele a), b)..., g) și indicați elementele structurale distincte pentru fiecare izomer.

— În ce mod deosebiriile dintre structurile acestor izomeri vor determina deosebiri între constantele fizice ale acestora ? Revedeți factorii care determină starea de agregare și caracterul polar al sistemelor chimice.

— O aldehydă va avea un moment de dipol mai mic decât o cetonă cu aceeași formulă moleculară ?

— Care dintre sistemele izomere determinate interacționează mai puternic cu sistemele similare din vecinătatea lor ?

T₁ Analizând comparativ proprietățile fizice ale diferitelor clase de compuși organici, inclusiv aldehyde și cetone, sintetizați principalele aspecte ale acestei probleme într-o schemă sau un tabel care să reflecte atât principalele proprietăți studiate, cât și elementele structurale care le determină.

R₁ V. tabelul 27

Tabelul 27

Derivatul carbonilic	p.t. (°C)	p.f. (°C)	d g/cm ³	μ (D)
H ₂ C=O	-92	-19	0,815	2,34
CH ₃ CHO	-123,5	20,8	0,783	2,69
CH ₃ CH ₂ CHO	-81	49,5	0,807	2,58
CH ₃ -CO-CH ₃	-94,6	56,5	0,791	2,80
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	-99	75,7	0,817	2,57
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CH}-\text{CHO}$	-65,9	63...64	0,794	2,58
CH ₃ -CO-CH ₂ CH ₃	-85,5	79,6	0,81	2,82
CH ₃ (CH ₂) ₃ CHO	-92	103,4	0,82	2,57
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHO}$	-51	92,5	0,802	2,60
CH ₃ (CH ₂) ₂ -CO-CH ₃	-77,8	102	0,81	2,72
CH ₃ CH ₂ -CO-CH ₂ -CH ₃	-42	101,7	0,82	2,70
C ₆ H ₅ -CHO	-26	179	1,049	2,99
C ₆ H ₅ -CO-CH ₃	20,5	202,3	1,03	2,96
C ₆ H ₅ -CH ₂ CHO		193...194	1,025	2,48
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$	-92	95	0,805	2,76

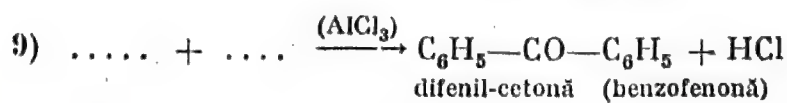
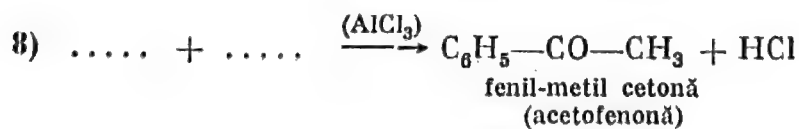
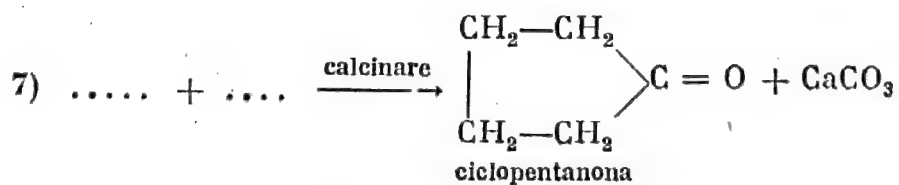
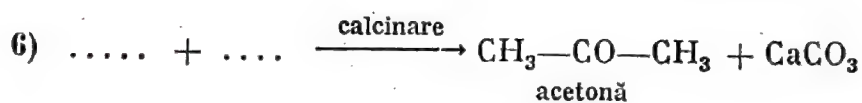
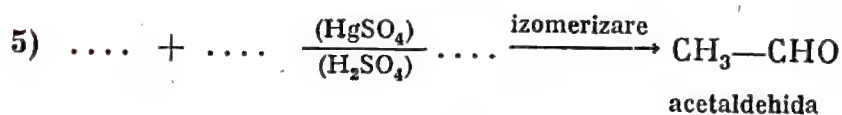
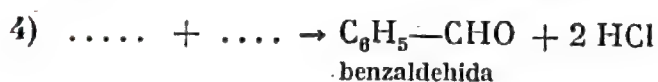
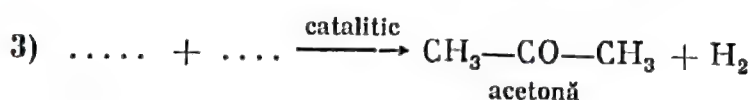
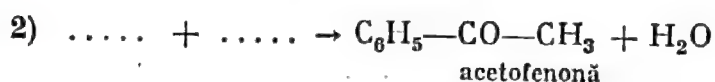
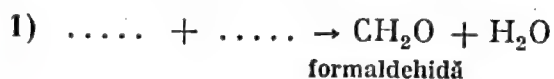
Autoverificare—secvența 42

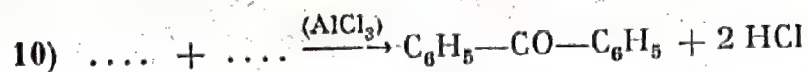
P ₁	S	M	I
timp : 50 min	10	8	6
N = 10 N = 8 N = 6	Continuați cu secvența 43.		
N = 0	Reluați lucrarea, începând cu secvența 1.		

SECVENȚA 43

METODE DE OBTINERE ALE ALDEHIDELOR ȘI CETONELOR

P₁S Determinați sistemele reactante implicate în procesele chimice de mai jos :





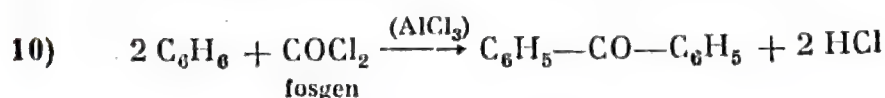
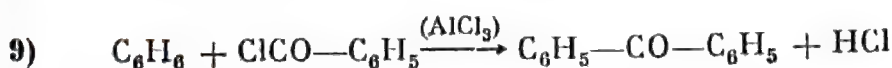
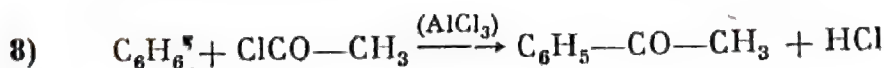
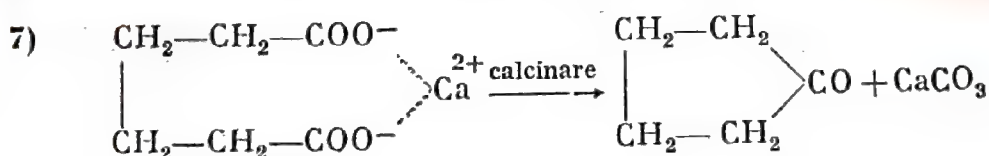
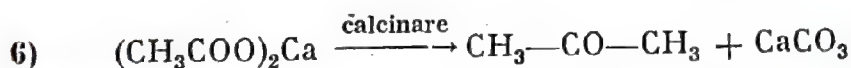
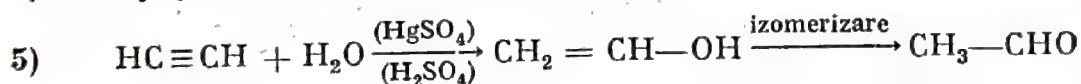
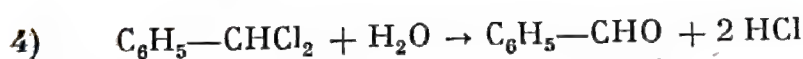
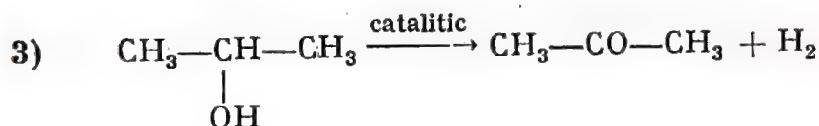
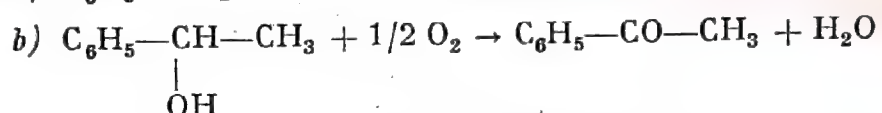
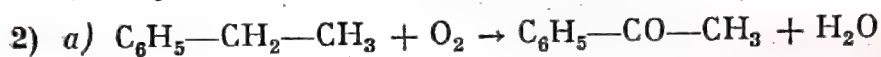
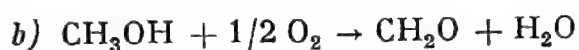
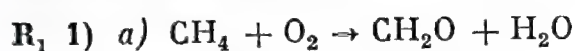
Precizați, pentru fiecare caz în parte, acele caracteristici structurale care reprezintă cauzele transformărilor chimice indicate.

M Cunoașteți structura exactă a sistemelor rezultate din transformările date în P₁S? Ce subsisteme distincte alcătuiesc aceste sisteme? Care sînt cele mai simple sisteme chimice care includ aceste subsisteme? Sînt posibile mai multe variante ale proceselor? În ce caz?

I Ați mai întîlnit procese similare în secvențele anterioare? Cum puteți folosi aceste exemple în cazul analizat?

În care dintre transformările indicate se modifică scheletul de atomi de carbon al reactanților? Cum ar putea rezulta produsele secundare de reacție? Care este natura reacțiilor de tip Friedel-Crafts (reacții catalizate de acizi Lewis, de tip: $AlCl_3$, $FeCl_3$ etc.)? Folosiți și indicațiile date în tabelul 18.

T₁ Folosind ca materii prime CH_4 , aer, $NaCl$, apă și bauxită să se indice cît mai multe variante de sinteză ale C_6H_5-CHO și $C_6H_5-CH_2-CHO$.



Autoverificare—secvența 43

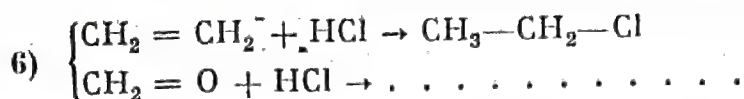
P ₁	S	M	I
timp : 50 min	10	9	7
N = 10 N = 9 N = 7	Continuați cu secvența 44.		
N = 0	Reluați lucrarea, începând cu secvența 13.		

SECVENȚA 44

DERIVAȚI CARBONILICI. REACȚII DE ADIȚIE

P₁S Prin analogie cu ecuațiile complete indicate, stabiliți și explicați procesele de adiție ale unor sisteme chimice, la derivații carbonilici :

- 1)
$$\begin{cases} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \dots\dots\dots \\ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C}=\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \dots\dots\dots \end{cases}$$
- 2)
$$\begin{cases} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HC}\equiv\text{N} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \hspace{15em} | \\ \hspace{15em} \text{CN} \\ \text{CH}_3-\text{CH}=\text{O} + \text{HC}\equiv\text{N} \rightarrow \dots\dots\dots \\ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C}=\text{O} + \text{HC}\equiv\text{N} \rightarrow \dots\dots\dots \end{cases}$$
- 3)
$$\begin{cases} \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HO}-\text{CH}_3 \xrightarrow{(\text{H}_3\text{O}^+)} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3-\text{CH}=\text{O} + \text{HO}-\text{CH}_3 \xrightarrow{(\text{H}_3\text{O}^+)} \dots\dots\dots \end{cases}$$
- 4)
$$\begin{cases} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HOSO}_3\text{H} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \hspace{15em} | \\ \hspace{15em} \text{OSO}_3\text{H} \\ \text{CH}_3-\text{CH}=\text{O} + \text{Na}^+-\text{OSO}_3\text{H} \rightarrow \dots\dots\dots \\ \hspace{15em} \text{produs cristalin} \end{cases}$$
- 5)
$$\begin{cases} \text{H}_3\text{N}: + \text{BF}_3 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{N}^{\delta+} - \delta-\text{BF}_3 \\ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ || \\ \text{:O:} \end{array} + \text{AlCl}_3 \rightleftharpoons \dots\dots\dots \end{cases}$$



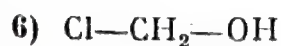
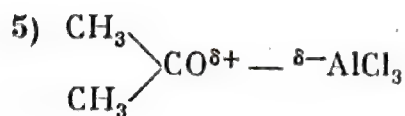
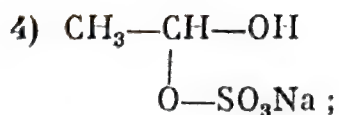
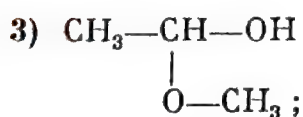
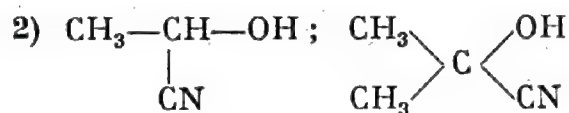
Explicați mecanismul acestor procese, indicând natura interacțiilor care determină perturbarea stabilității sistemelor reactante și evoluția acestora spre produși de reacție.

- M** Este utilă folosirea analogiei pentru stabilirea sistemelor rezultate dintr-un proces chimic? Care sînt limitele ei? Cum veți proceda în acest caz? Pînă la ce nivel se menține similitudinea în grupurile de procese indicate? Cum explicați deosebiriile dintre procese?
- I** Determinați natura deplasărilor de sarcină în gruparea carbonilică. Folosind această premiză și analogia cu reacțiile complete indicate în problemă, determinați structura sistemelor formate și natura intermediarilor de reacție.

T₁ Revedeți reacțiile chimice studiate în secvențele anterioare și stabiliți prin analogie cu acestea, un număr cît mai mare de reacții chimice. Ce posibilități vă oferă analogia în învățarea chimiei? Ce reacții, proprietăți, metode de obținere pot fi reținute mai ușor în acest mod? Puteți folosi această modalitate de însușire a cunoștințelor și în alte discipline?

T₂ Luați o foaie de hîrtie și notați toate metodele de însușire a cunoștințelor pe care le folosiți. Unii dintre dvs. veți scrie mai multe, alții nici una pentru că nu v-ați pus niciodată această problemă. Credeți că pot exista metode eficiente și rapide de a învăța? Care sînt acestea? Ce condiții vă sînt necesare pentru a vă însuși mai repede un material? De ce? Ați realizat aceste condiții întotdeauna?

Stabiliți, pe baza experienței acumulate pînă acum, o metodă optimă de studiu.

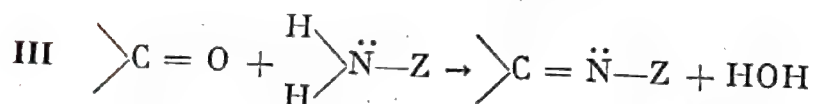
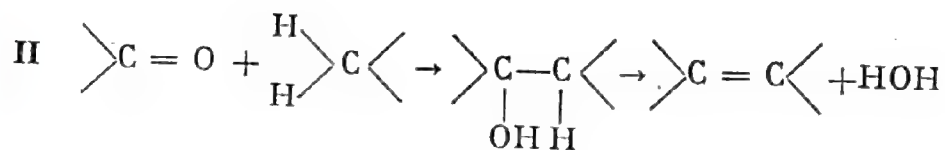
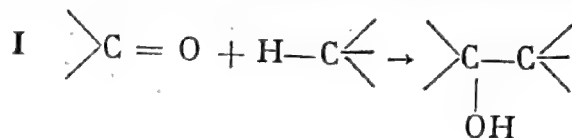


P ₁	S	M	I
timp : 50 min	10	8	6
N = 10 N = 8 N = 6	Continuați cu secvența 45.		
N = 0	Reluați lucrarea, începând cu secvența 13.		

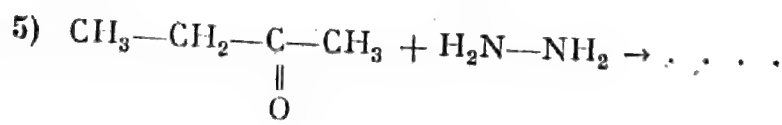
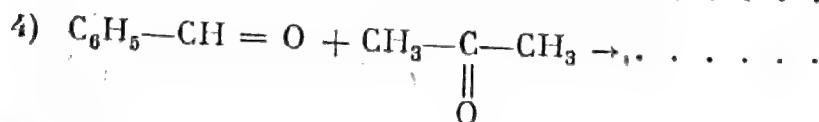
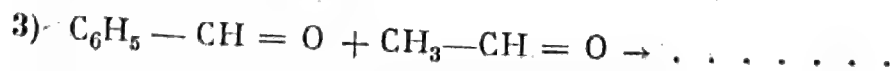
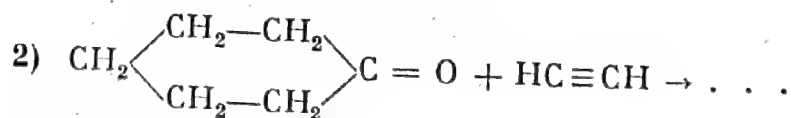
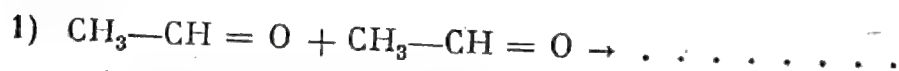
SECVENȚA 45

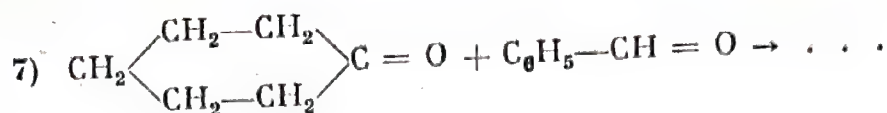
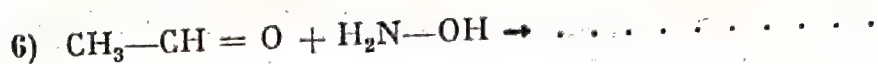
DERIVAȚI CARBONILICI. REACȚII DE CONDENSARE

P₁S Folosind ecuațiile generale ale reacțiilor de condensare :



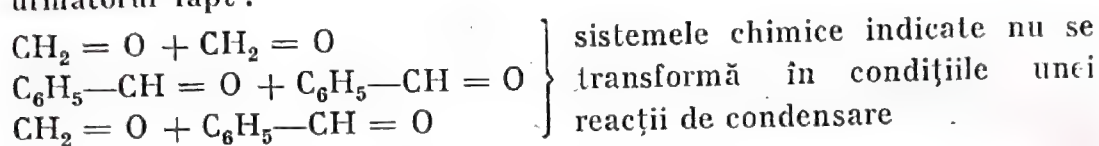
să se determine sistemele chimice care se vor forma în următoarele procese :



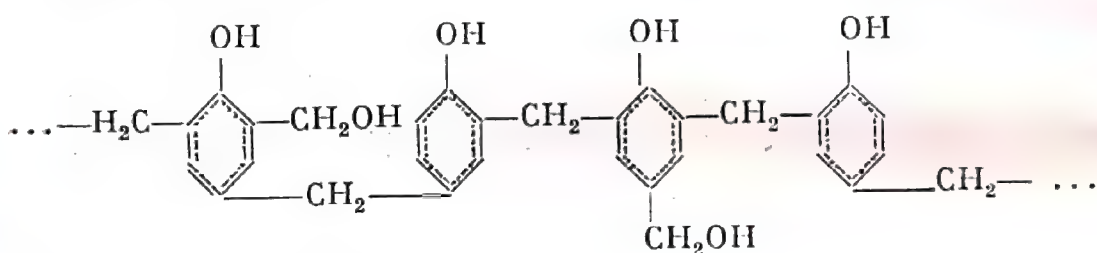


M Determinați natura transformărilor reprezentate prin ecuațiile generale din **P₁S**. Care sînt subsistemele chimice care se vor transforma în aceste procese de condensare? Ce subsisteme ale reactanților rămîn neschimbate? Vor fi identice ca reactivitate toate grupările C—H sau CH₂ din sistemele participante la reacție? Pot exista mai multe variante ale reacțiilor? Produsii formați în prima etapă a proceselor pot interacționa între ei sau cu reactanții conducînd astfel la noi sisteme?

I Ce legături C—H sînt activate de gruparea polară $\text{C} \begin{matrix} \delta+ \\ \delta- \end{matrix} = \text{O}$ în sistemul din care face parte? Care dintre acestea pot interacționa într-o reacție de condensare cu sistemele chimice din vecinătatea lor? Rețineți și următorul fapt:

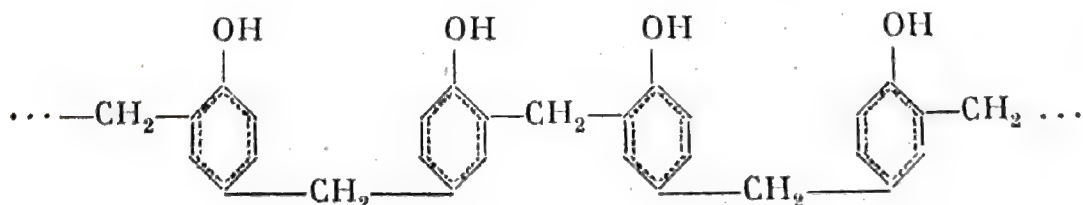


P₂S Prin reacția de policondensare a fenolului cu formaldehida în mediu bazic se separă, la 80°C, o rășină galben-brună, denumită rezol sau bachelită A, cu structura:



Aceasta se topește la 70—100°C și este solubilă în acetonă. Prin încălzire la 150°C, rezolul se solidifică, transformîndu-se ireversibil într-un produs final de policondensare, rezita sau bachelita C care nu se mai topește la încălzire (se carbonizează la peste 300°C) și nu se dizolvă în nici un dizolvant. Se cunoaște și un produs de condensare intermediar, rezitolul sau bachelita B, parțial solubil și termoplastic.

Dacă reacția de policondensare are loc în mediu acid, se obține novolacul, o rășină solubilă și termoplastică cu structura:



care nu se mai solidifică la încălzire.

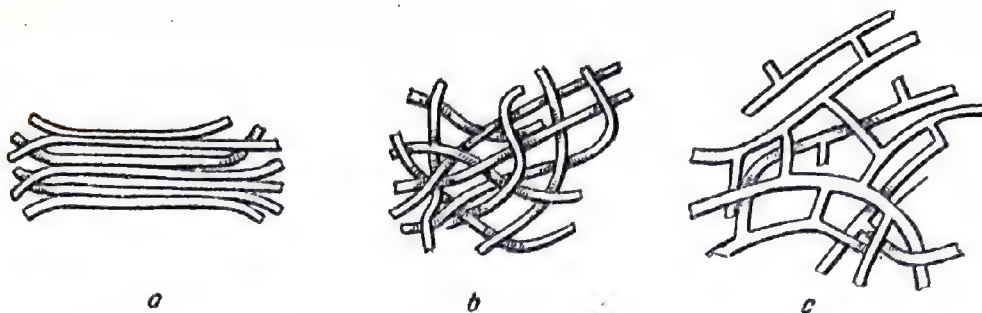


Fig. 56. Stări posibile ale sistemelor macromoleculare :

a — stare cristalină (macromolecule filiforme) ; *b* — stare amorfă, termoplastică (macromolecule filiforme) ; *c* — sistem macromolecular termostabil (macromolecule tridimensionale).

- Se cer :
- explicația diferenței de comportare la încălzire între bachelita A și novolac ;
 - formularea unei structuri aproximative pentru bachelita C ;
 - să se determine conținutul procentual mediu în carbon al bachelitei C, dacă raportul molar fenol : formaldehidă utilizat în produs este 1 : 1.

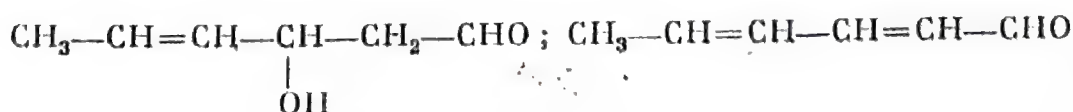
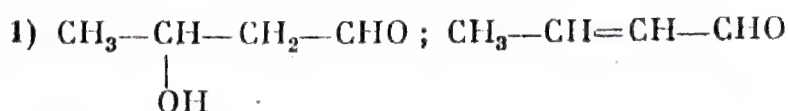
M Figura 56 reflectă diferențierile care există între diversele stări posibile ale sistemelor macromoleculare. În ce condiții un sistem macromolecular de tip *b* poate să treacă în sisteme macromoleculare de tip *c* ? Este posibilă transformarea inversă a sistemelor *c* în sisteme *b* ? Ce diferențieri structurale există între ansamblurile de sisteme macromoleculare *b* și *c* ?

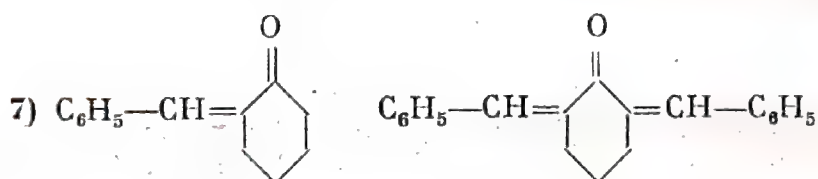
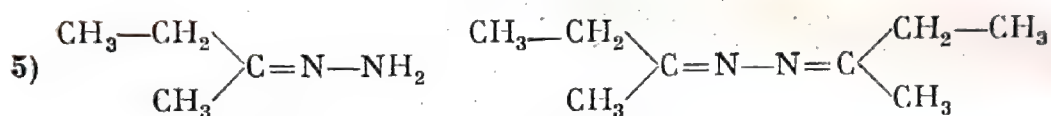
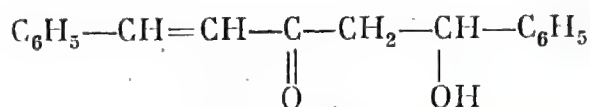
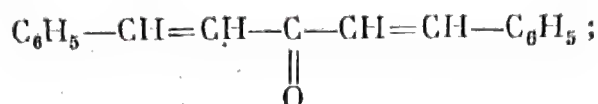
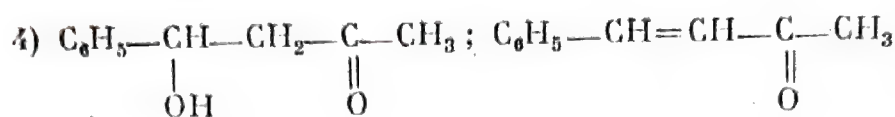
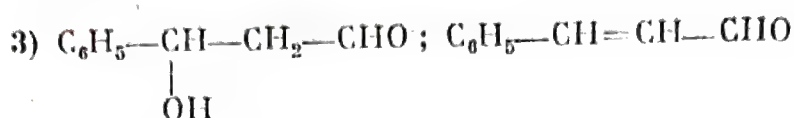
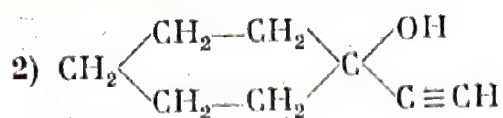
Care dintre structurile *a*, *b* sau *c* corespund novolacului ? Dar bachelitei A ? Ce elemente structurale ale acestor macromolecule determină posibilitatea unei transformări de tip $b \rightarrow c$?

I Ce caracteristici structurale ale bachelitei A diferă de cele ale novolacului ? Pot explica aceste elemente structurale distincte posibilitatea transformării bachelitei A în bachelită C și imposibilitatea unei transformări similare a novolacului ?

T₁ Pe baza proprietăților bachelitei C, propuneți cât mai multe utilizări practice ale acestui produs.

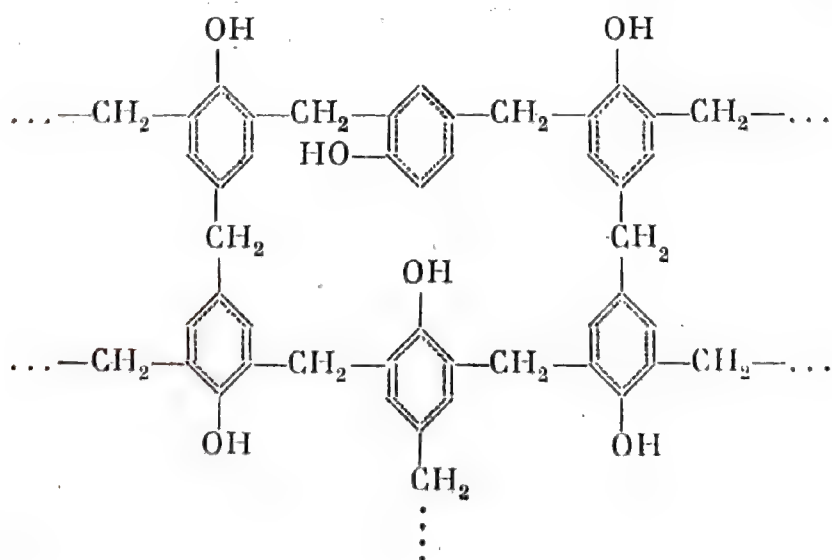
R₁ Se pot obține următoarele sisteme chimice :





R₂ a) În novolac nu sînt prezente grupări $-\text{CH}_2-\text{OH}$ care pot să interacționeze cu macrosistemele vecine.

b)



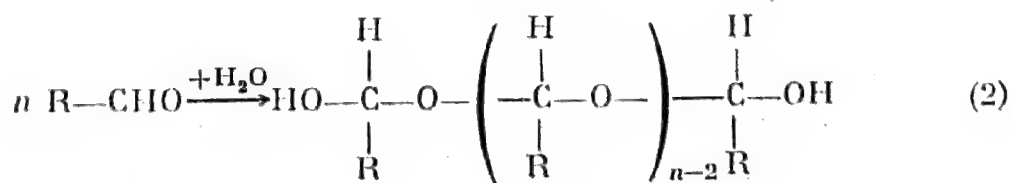
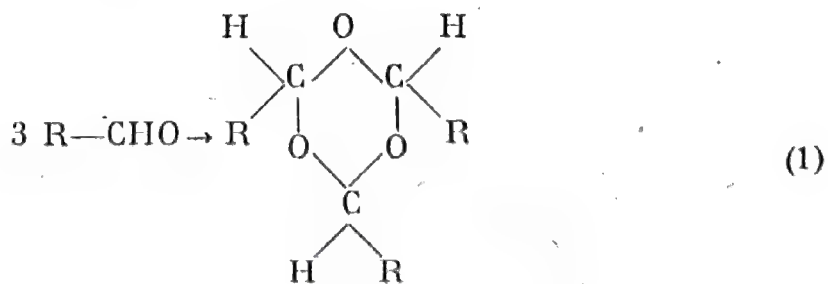
Autoverificare—secvența 45

	P_1	P_2
timp	25 min	25 min
S	5	5
M	4	3
I	2	1
N =		
$7 \leq N \leq 10$	Continuați cu secvența 46.	
$3 \leq N < 7$	Reluați secvența 45.	
$0 \leq N < 3$	Reveniți la secvența 42.	

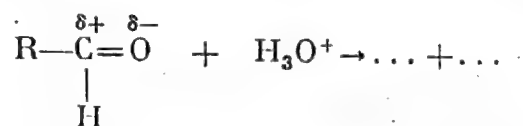
SECVENȚA 46

DERIVAȚI CARBONILICI. REACȚII SPECIFICE ALE ALDEHIDELOR

P_1S Aldehidele, cu excepția celor aromatice, se pot polimeriza în două moduri distincte :

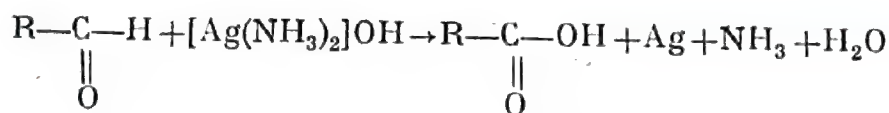


1. Particularizați aceste transformări pentru următoarele sisteme chimice: a) CH_2O ; b) $\text{CH}_3\text{—CHO}$; c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—CHO}$.
 2. Care dintre sistemele (1) și (2) vor fi caracterizate de constante fizice bine definite?
 3. Scrieți, prin analogie cu mecanismul reacțiilor de polimerizare, mecanismul reacțiilor de formare a sistemelor de tip (2) în mediu acid. Cum explicați faptul că cetonele nu pot participa la reacții de acest tip?
- M** Ce deosebiri există între substanțele caracterizate de puncte de fierbere și de topire fixe, la o presiune dată, și cele care nu pot fi caracterizate de aceste constante, prezentând un interval larg de temperatură, în interiorul căruia se produce schimbarea stării de agregare? Care dintre etapele stabilite la polimerizarea alchenelor se vor regăsi în procesul de polimerizare al aldehydelor?
- Prin ce elemente se diferențiază reacțiile de condensare de reacțiile de polimerizare ale aldehydelor?
- I** Care dintre transformările indicate în P_1 conduc la un amestec de sisteme chimice cu structuri diferite? Se poate folosi răspunsul la această întrebare pentru a rezolva pct. 2. din problemă?
- Ce sistem chimic se poate forma în procesul:

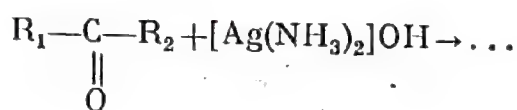


Cum vor interacționa acestea cu sistemele prezente în mediul de reacție?

- P₂S** Să se calculeze coeficienții stoechiometrici ai sistemelor chimice implicate în ecuația de mai jos, pe baza analizei procesului redox care are loc:



Cum se explică faptul că o reacție de tipul:



nu are loc?

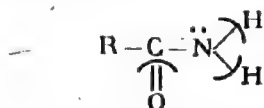
Stabiliți o metodă care să vă permită calculul stărilor de oxidare formale ale unui element chimic în orice sistem.

- M** Care dintre elementele chimice ale sistemelor implicate în procesul dat își vor schimba starea de oxidare? Calculați coeficienții stoechiometrici astfel încât numărul electronilor cedați în proces să fie egal cu numărul electronilor primiți de alte elemente.

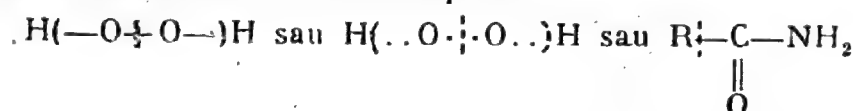
- I. Pentru determinarea stării de oxidare formale a elementelor în sistemele chimice organice, folosiți regulile indicate mai jos:

Fie sistemul chimic:
$$\text{R}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{H}}{\text{N}}} \quad (\text{R fiind un radical hidrocarbonat})$$

- 1) Pentru fiecare legătură de tip A—B, în care elementul B, implicat în legătură, este mai electronegativ decât elementul A, se atribuie electronii legăturii chimice respective elementului B; de exemplu $\overset{\delta+}{\text{A}}-\overset{\delta-}{\text{B}}$, sau $\text{A}(\cdot\cdot\text{B})$, iar pentru sistemul considerat:



- 2) Pentru fiecare legătură de tip A—A, în care elementele adiacente legăturii sînt identice, se atribuie electronii implicați în legătură în mod egal elementelor A, de exemplu:



- 3) Din numărul total de electroni pe care îl capătă astfel (formal) un element din sistem plus numărul de electroni neparticipanți se scade numărul de electroni, luat cu semnul minus, pe care îl are acest element în stare atomică pe ultimul strat și se obține astfel starea de oxidare.

Astfel în sistemul dat $\text{R}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{H}}{\text{N}}}$, Φ are următoarele valori:

$$\Phi_{\text{C}} = -1 - (-4) = +3$$

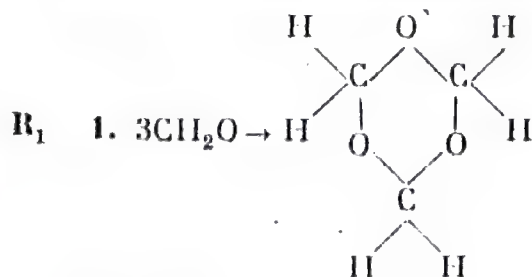
$$\Phi_{\text{O}} = -8 - (-6) = -2$$

$$\Phi_{\text{N}} = -8 - (-5) = -3$$

$$\Phi_{\text{H}} = 0 - (-1) = +1$$

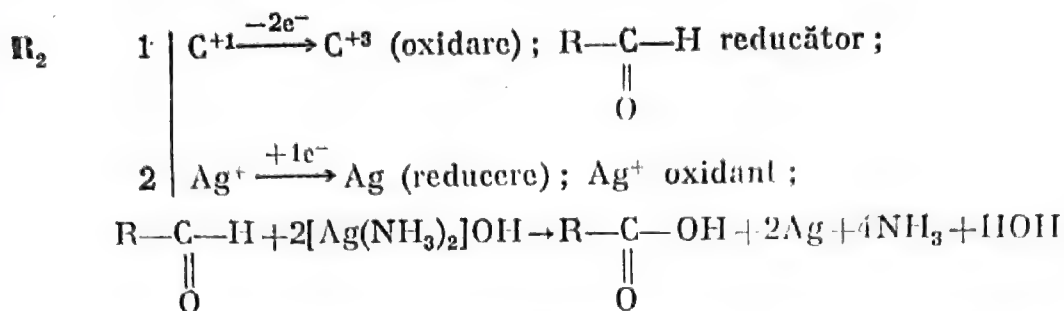
Aplicați acest procedeu de calcul în problema P₂. Se poate extinde această metodă și pentru sistemele chimice anorganice?

T₁ Să se determine sistemele chimice care rezultă în următorul proces chimic:



Celelalte reacții se pot scrie în mod analog.

2. Sistemele de tip (I).



$\mathbf{R_{T1}}$ HCOOH format intermediar se oxidează în condițiile reacției la CO_2 .

Autoverificare—secvența 46

	$\mathbf{P_1}$	$\mathbf{P_2}$
timp	30 min	20 min
S	5	5
M	4	3
I	3	1,5
$\mathbf{N} = \dots\dots\dots$		
$7 \leq \mathbf{N} \leq 10$	Continuați cu secvența 47.	
$5 \leq \mathbf{N} < 7$	Reluați secvența 46.	
$0 \leq \mathbf{N} < 5$	Reveniți la secvența 42.	

PROBLEME ANTISTEREOTIP 4

- $\mathbf{P_1}$ Stabiliți intervalul de variație al stărilor de oxidare al atomului de carbon în combinațiile organice.
- $\mathbf{P_2}$ Când este posibil ca o substanță organică să se transforme într-o substanță anorganică?
- $\mathbf{P_3}$ Puteți preciza natura compuşilor ce vor rezulta în reacția dintre o substanță organică și o substanță anorganică?
- $\mathbf{P_4}$ Cum vor putea reacționa două substanțe organice lichide insolubile una în cealaltă?

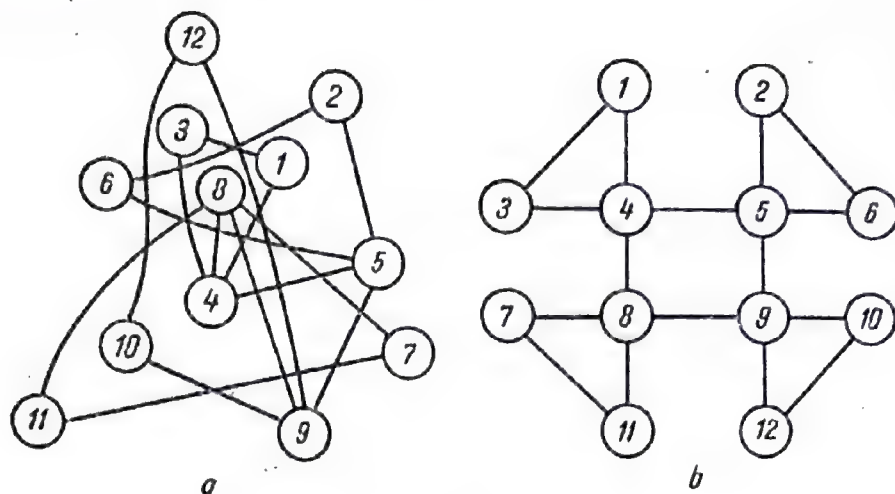


Fig. 57.

- P₅** Ce explicație dați faptului că la aceeași presiune substanțele au puncte de topire și de fierbere diferite?
- P₆** Ați putea folosi energia solară la activarea unei reacții chimice? Cum?
- P₇** Care ar fi efectul la care v-ați aștepta la adăugarea de H_2SO_4 concentrat într-o soluție alcoolică de acetaldehidă?
- P₈** Cunoscând proprietățile alchidelor, ce utilizări puteți propune pentru aceste substanțe?
- P₉** Ce etape credeți că sînt necesare pentru a propune o problemă? Argumentați necesitatea fiecărei etape. Ce informații sînt necesare pentru fiecare etapă?
- P₁₀** Prin ce deosebiri o reacție de polimerizare de o reacție de policondensare?
- P₁₁** Se poate face o corelație între densitatea unei substanțe și punctul de fierbere al acesteia?
- P₁₂** Ce deosebiri există între un atom de hidrogen H , un radical care apare în reacțiile chimice homolitice H^\bullet și un atom de hidrogen activ care se notează de obicei cu H^* (format de exemplu în cazul reducerii alcoolilor cu sodiu metalic)?
- P₁₃** Structura complicată a rețelei din figura 57 *a* poate fi transformată în structura simplă din figura 57 *b* prin rearanjarea nodurilor. Acest lucru este analog cu transformarea relațiilor între informațiile date într-o problemă, transformare care permite rezolvarea rapidă a acesteia. Ce concluzii rezultă de aici cu privire la rezolvarea problemelor de chimie?
- P₁₄** Doriți să puteți învăța mai bine? Dacă răspunsul este afirmativ scrieți pe o foaie de hîrtie, cu sinceritate, toate dificultățile care v-ar împiedica să vă realizați această dorință. Analizați independent fiecare dintre aceste dificultăți și stabiliți cum le puteți înlătura. Recitiți din cînd în cînd aceste observații proprii și nu uitați:
„A FI POSIBIL” nu este același lucru cu „A REALIZA”!

§ V DERIVAȚI AI HIDROCARBURILOR CU GRUPĂRI FUNCȚIONALE TRIVALENTE

SECVENȚA 47

DERIVAȚI CARBOXILICI. STRUCTURĂ

P₁S Folosind valorile constantelor ce caracterizează sistemele prezentate mai jos, discutați structura grupei funcționale carboxil și a ionului carboxilat, prezent în sărurile derivaților carboxilici.

Derivați hidroxicilici		Derivați carbonilici
$\begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \searrow \\ C \rightarrow \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{O}}-H \\ R_3 \end{array}$		$\begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \searrow \\ C \equiv \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{O}} \\ \delta_1^+ \quad \delta_2^- \end{array}$
<div>C—O 1,43</div> <div>O—H 0,96</div>	lungimi de legătură în Å	<div>C=O 1,21</div>
<div>C—O 85</div>	energii de legătură în kcal/mol	<div>C=O 170</div>
↓		
Derivați carboxilici		Anionul carboxilat
$\begin{array}{c} \ddot{O}: \\ R-C \diagup \\ \diagdown \ddot{O}-H \\ \ddot{O}: \end{array}$		$\begin{array}{c} O \\ R-C \diagup \\ \diagdown O \end{array} \}^{\ominus}$
<div>C=O 1,24</div> <div>C—O 1,34</div> <div>O—H 0,95</div>	lungimi de legătură în Å	<div>C≡O 1,31</div>
<div>C=O 153</div> <div>C—O 117</div>	energii de legătură în kcal/mol	<div>C=O 137</div>

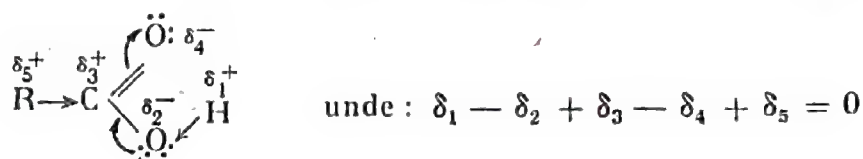
Cum explicați că soluțiile apoase ale derivaților carboxilici au o conductibilitate electrică mai mare decât soluțiile de derivați hidroxilici.

M Discuția structurii presupune explicarea diferențelor care apar între mărimile ce caracterizează sistemele în care există grupările funcționale —OH și C=O , și mărimile caracteristice grupării funcționale carboxil. Ce alte diferențe se pot stabili între cele trei subsisteme : —OH , C=O , —COOH ?

I Explicați variația distanțelor internucleare C—O și O—H în cele trei grupări funcționale. Se poate corela variația energiei de legătură cu variația distanțelor între atomii implicați în aceste legături ? Micșorarea distanței O—H în R—COOH față de R—OH este datorată creșterii sau diminuării energiei implicate în această legătură ? Cum explicați atunci creșterea foarte mare a concentrației de ioni H_3O^+ într-o soluție apoasă a unui derivat carboxilic în comparație cu concentrația ionilor H_3O^+ într-o soluție apoasă a unui derivat hidroxilic ?

R₁ Să se revadă discuția efectuată la structura hidrocarburilor aromatice.

În gruparea carboxil are loc o delocalizare a electronilor datorită interacțiilor între electronii subsistemelor —OH și C=O , interacții a căror natură este determinată de diferența de electronegativitate între C și O, și se manifestă diferit în funcție de numărul electronilor implicați în legături :



Distanța O—H scade în gruparea carboxil în raport cu distanța O—H din alcooli, deci energia legăturii O—H din gruparea carboxil crește. Creșterea concentrației ionilor de H_3O^+ în soluțiile apoase ale derivaților carboxilici, deci valoarea mare a acidității acestor sisteme chimice (care au fost denumite din această cauză și acizi carboxilici — în soluții apoase se comportă ca acizi slabi) o veți înțelege prin analiza atentă a următoarelor desene (fig. 58) :

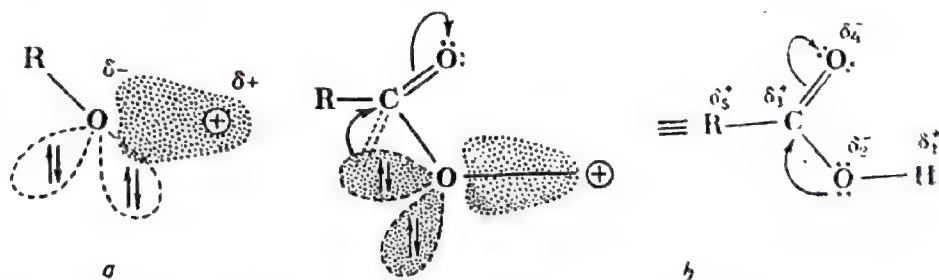


Fig. 58. Explicarea acidității derivaților carboxilici, în comparație cu alcoolii :

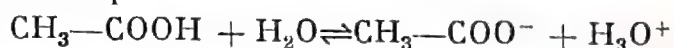
a — nucleul atomului de hidrogen este ecranat de electronii implicați în legătura O—H ; în acest mod acest proton nu poate interacționa cu sisteme vecine ; *b* — creșterea electronegativității oxigenului, datorită interacției electronilor neparticipanți ai acestuia cu atomul de carbon, determină dezecranarea atomului de hidrogen, care poate astfel să interacționeze puternic cu sistemele aflate în vecinătatea sa.

P ₁	S	M	I
timp: 50 min	10	7	5
N = 10	Puteți continua cu încredere; folosind conceptele și principiile însușite veți reuși să rezolvați orice problemă de chimie organică.		
N = 7	Învățați să vă puneți singuri întrebări, — cele mai variate întrebări; continuați cu secvența 48.		
N = 5	Repetati cunoștințele însușite în această secvență; continuați cu secvența 48.		
N = 0	Reluați lucrarea începând cu secvența 13.		

SECVENȚA 48

ACIDITATE. GRAD DE IONIZARE

P₁S La dizolvarea unui derivat carboxilic în apă, datorită interacțiilor dintre moleculele acestuia și moleculele solventului, se stabilește un echilibru dinamic de tipul:



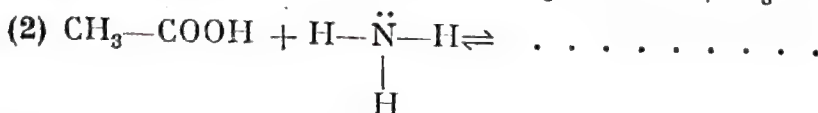
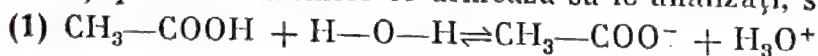
Explicați reacțiile de acest tip pe baza principiilor fundamentale ale chimiei.

Ce procese vor avea loc într-o soluție de CH₃COOH în NH₃ lichid?

M Să se determine toate interacțiile posibile în soluția de CH₃COOH în NH₃ lichid. Care dintre aceste interacții prezintă analogie cu procesul indicat? Ce elemente distincte apar în noul caz? Aceste elemente deosebite vor determina:

- 1) un proces similar cu cel dat, însă caracterizat de o constantă de echilibru: a) mai mare; b) egală; c) mai mică;
- 2) un proces chimic deosebit de cel indicat pentru sistemele CH₃COOH și H₂O.

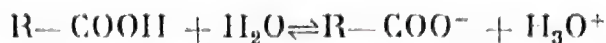
I Scrieți procesele chimice ce urmează să le analizați, sub forma:



Stabiliți natura exactă a interacției care a determinat procesul (1). Între sistemele chimice CH₃—COOH și NH₃ se pot stabili interacții similare celor din (1)? Dar alte interacții? Vor exista deosebiri? Ce elemente noi, specifice vor interveni? Ce schimbări vor determina acestea? Ce concluzii se obțin de aici?

P₂S Prin ce mijloace s-ar putea perturba echilibrul chimic indicat în P₁? Scrieți expresia constantei de echilibru pentru cazul particular prezentat și apoi pentru un caz general.

Prin analogie cu aminele, să se determine o constantă de aciditate a echilibrului :



Știind că pH-ul unei soluții este dat de logaritmul cu semn schimbat al concentrației ionilor de hidrogen :

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

ce relație matematică există între pH și K_a ?

- M** Revedeți, pentru rezolvarea acestei probleme, secvențele 40 și 41. Stabiliți în prealabil informațiile care vă sînt necesare în soluționarea întrebărilor din P₂S. Care dintre aceste informații sînt indicate în secvențele 40 și 41 ? Cum pot fi stabilite celelalte ?
- I** Problema P₂S este de fapt o succesiune de subprobleme, de forma :

Cum se poate perturba un echilibru chimic ?

Pentru aceasta trebuie să cunoașteți care sînt factorii care influențează echilibrul chimic și apoi cum pot fi variați aceștia pentru a perturba echilibrul.

Să se scrie expresia constantei de echilibru pentru procesul :
 $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$

Aceasta constituie o simplă aplicație a cunoștințelor din secvența 40.

Să se scrie constanta de echilibru pentru cazul general :
 $R-COOH + H_2O \rightleftharpoons$
 $\rightleftharpoons R-COO^- + H_3O^+$

$K = \dots\dots\dots$

Stabiliți constanta de aciditate a echilibrului dat.

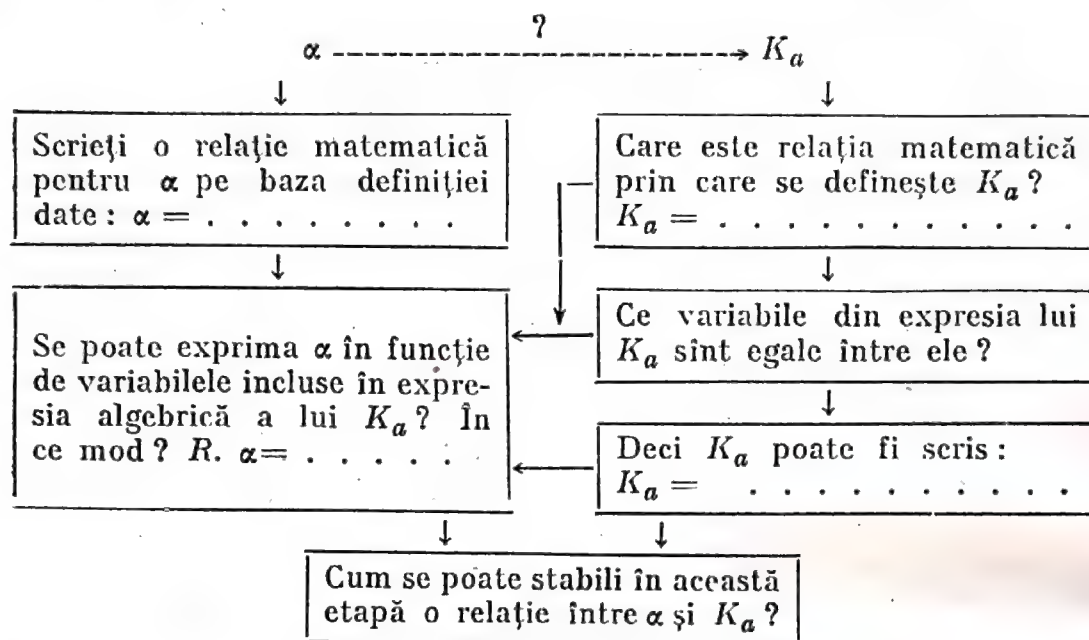
Știind că pentru un echilibru de tipul : $\dots\dots\dots$ constanta de bazicitate are expresia : $K_b = \dots\dots\dots$ atunci, pentru procesul dat, se poate scrie o constantă de aciditate : $K_a = \dots\dots\dots$

Ce relație matematică există între pH și K_a ?

Știind că $pH = \dots\dots\dots$
 $K_a = \dots\dots\dots$ stabiliți ce mărimi variabile trebuie eliminate între cele două ecuații pentru a obține o relație generală $pH = f(K_a)$.

P₃S Definind gradul de ionizare al unui sistem dat prin raportul dintre numărul de sisteme chimice ionizate și numărul total de sisteme chimice de aceeași natură introdus inițial în soluție, să se stabilească o relație matematică între gradul de ionizare α al unui acid carboxilic într-o soluție apoasă și constanta de aciditate a acestuia. Care dintre cele două mărimi depind de concentrația acidului în soluție? Cum variază această mărime o dată cu diminuarea concentrației?

M Rezolvați problema pe baza etapelor indicate în schema de mai jos:



I Fie N numărul total de molecule de acid introduse inițial în soluție și N_i numărul de molecule de acid ionizate datorită interacțiilor care au avut loc cu moleculele de solvent. Prin urmare α poate fi scris sub forma: $\alpha = \dots$

Analizînd procesul:



determinați ce relații matematice există între:

- | | | |
|---|---|--------------|
| a) $[\text{H}^+]$ și $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$
b) $[\text{H}^+]$ și $[\text{CH}_3\text{COOH}]$
c) $[\text{H}^+]$ și N_i
d) $[\text{H}^+]$ și N | } | la echilibru |
|---|---|--------------|

Reveniți la **M**. Observați că ecuația este scrisă simplificat; de fapt, în soluție există sistemele H_3O^+ și nu H^+ , dar se utilizează curent ambele simboluri.

P₄S În tabelul 28 sînt reprezentate constantele de aciditate ale unor acizi organici în soluție apoasă. Explicați datele din acest tabel. Extrageți, pe baza acestor date, minimum cinci concluzii referitoare la aciditatea sistemelor chimice organice.

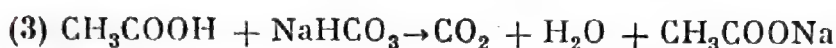
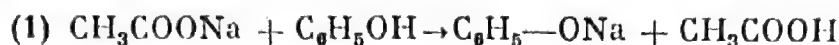
CONSTANTE DE ACIDITATE (K_a) ALE UNOR ACIZI ORGANICI

Acidul	Valoarea constantei K_a
$\text{H}-\text{COOH}$	$21,40 \cdot 10^{-5}$
CH_3-COOH	$1,82 \cdot 10^{-5}$
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$1,34 \cdot 10^{-5}$
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$1,55 \cdot 10^{-5}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$140,00 \cdot 10^{-5}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$8,90 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$2,60 \cdot 10^{-5}$
$\text{I}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$75,00 \cdot 10^{-5}$
$\text{Br}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$138,00 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$155,00 \cdot 10^{-5}$
$\text{F}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$217,00 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$5,60 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cl}_2\text{CH}-\text{COOH}$	$5140,00 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cl}_3\text{C}-\text{COOH}$	$150000,00 \cdot 10^{-5}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$13,80 \cdot 10^{-5}$
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$3,11 \cdot 10^{-5}$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	$5,56 \cdot 10^{-5}$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$4,62 \cdot 10^{-5}$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$2,11 \cdot 10^{-5}$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$1,80 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$2,19 \cdot 10^{-5}$
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COOH}$	$0,98 \cdot 10^{-5}$

M - Reorganizați datele din tabel pe subgrupe care să cuprindă constantele de aciditate ale unor sisteme chimice cu un singur factor structural variabil. Proceedind într-un asemenea mod, veți putea evidenția relațiile care există între structura sistemelor chimice și aciditatea lor.

I Analizați cu atenție structura sistemelor chimice indicate. Ce elemente structurale se pot considera ca variabile? Ce concluzie rezultă cu privire la influențele diferitelor subsisteme chimice asupra acidității sistemelor din care fac parte?

T₁ Să se stabilească dacă reacțiile următoare pot avea loc în sensul indicat de săgeată :



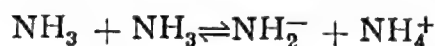
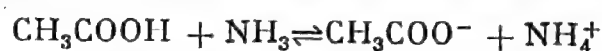
T₂ Scrieți constanta de aciditate pentru cazul :



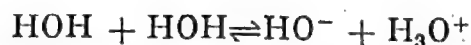
T₃ Pe baza relației existente între pH și K_a , stabiliți o metodă grafică care să vă permită determinarea rapidă a valorilor pH -ului dacă se cunosc valorile pentru K_a și invers : valorile pentru K_a când se cunoaște pH -ul.

T₄ Ce relație există între noțiunile : acid, acid organic, acid carboxilic ?

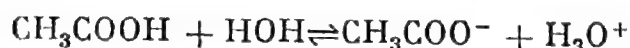
R₁ Într-o soluție de CH_3COOH în NH_3 lichid vor exista interacții de tipul :



primul dintre procesele de mai sus fiind preponderent. Al doilea este asemănător cu :



R₂ Constanta de echilibru pentru procesul reprezentat simbolic :



este :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

iar constanta de aciditate :

$$K_a = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

deoarece $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$.

Scriind : $\text{H}_3\text{O}^+ = (K_a[\text{CH}_3\text{COOH}])^{1/2}$

rezultă că : $pH = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \log \{K_a[\text{CH}_3\text{COOH}]\}^{-1/2}$ sau

$$pH = -1/2 \log K_a - 1/2 \log [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

Deoarece K_a este o constantă la o temperatură dată, reprezentînd grafic variația pH-ului soluției în funcție de logaritmul concentrației acidului acetic, se va obține o dreaptă.

$$R_3 \quad K_a = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}, \text{ unde } C \text{ este concentrația acidului carboxilic.}$$

R_4 Constantele de aciditate sînt influențate de caracterul substituenților legați de radicalii hidrocarbonați. Concluziile solicitate se pot formula cu privire la structura substituenților și efectele determinate asupra constantei de aciditate.

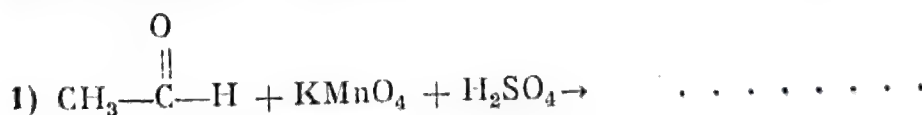
Autoverificare—secvența 48

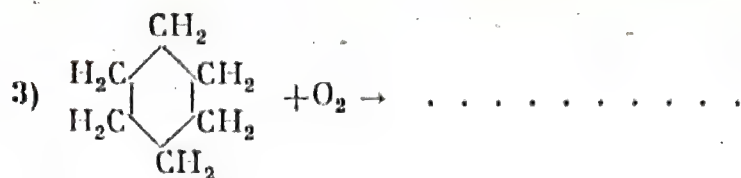
	P_1	P_2	P_3	P_4
timp	10 min	10 min	10 min	20 min
S	1,5	2	2,5	4
M	1	1,5	2	3
I	0,5	1	1,5	2
N =				
$7 \leq N \leq 10$	Continuați cu secvența 49.			
$5 \leq N < 7$	Reluați secvența 48.			
$0 \leq N < 5$	Reluați secvențele 39, 40 și 41 ; reveniți apoi la 48.			

SECVENȚA 49

DERIVAȚI CARBOXILICI. SINTEZĂ

P_1S O metodă importantă de obținere a derivaților carboxilici, aplicată industrial în numeroase variante, este metoda oxidativă. Cîteva dintre posibilitățile de sinteză ale acestor substanțe se bazează pe următoarele interacții intersistemice :





Completați ecuațiile acestor transformări și analizați procesele redox care au loc.

M Ce conexiuni, care să vă permită rezolvarea problemei, se pot stabili între informațiile date și diversele noțiuni, concepte, legi, date experimentale, procese chimice, însușite anterior?

I Analizați modul în care stabiliți aceste conexiuni conform reprezentării din figura 59. Care dintre conexiunile stabilite se apropie de ceea ce trebuie determinat?

P₂S O substanță ternară A, cu masa moleculară 58 și care nu reacționează cu soluția Tollens, adăunează HCN și trece într-un compus B care prin deshidratare și hidroliză ulterioară trece într-un acid carboxilic C. Acest acid, tratat cu alcool metilic, conduce la un monomer important D, prin polimerizarea căruia se obține un produs E cu largi aplicații practice. Știind că polimerul E nu reacționează cu NaOH, pe când produsul macromolecular rezultat prin polimerizarea acidului C reacționează cu NaOH, respectiv în raportul masic 2,15 : 1, să se determine succesiunea procedurilor indicate și să se reprezinte acestea prin ecuații chimice.

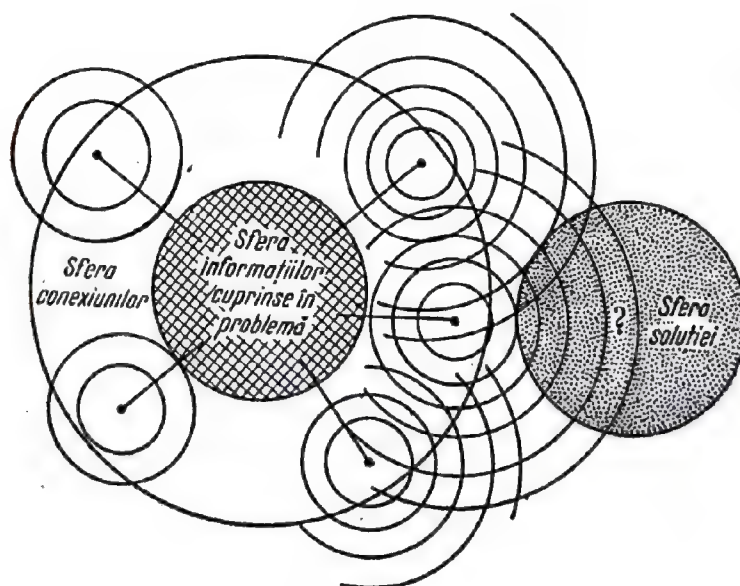
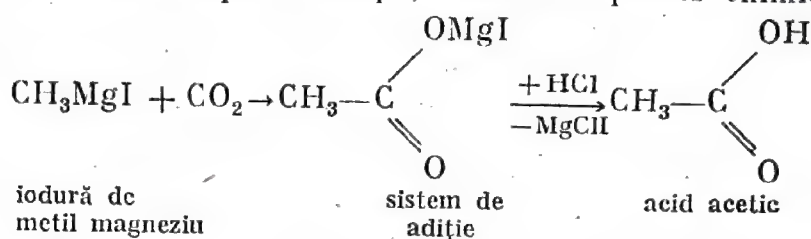


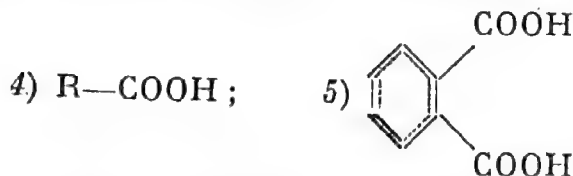
Fig. 59.

- M** Stabiliți-vă o modalitate de a reprezenta schematic datele problemelor pe care le aveți de rezolvat.
 Cunoașteți cu precizie la ce se referă fiecare din aceste informații cuprinse în problemă? Dacă răspunsul este negativ, revedeți secvențele anterioare și completați schema realizată.
 Reformulați problema dată, renunțând însă la toate informațiile ajutoare cuprinse în ea. Extrageți doar ceea ce trebuie determinat.
 Fragmentați această problemă în subprobleme.
 Comparați grupele de informații de care dispuneți cu subproblemele formulate.
 Vă este util un asemenea mod de analiză?
- I** Urmăriți modul de fragmentare al problemei P_2 , indicat în figura 60.
- P_{3S}** Folosirea reactivilor Grignard în sinteza acizilor carboxilici a oferit și aici posibilitatea obținerii unor sisteme greu accesibile prin alte metode. Urmărind, etapă cu etapă, următorul proces chimic:

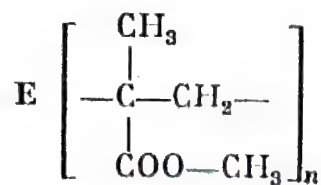


- să se determine cauzele acestor interacțiuni și să se stabilească succesiunea reacțiilor prin care se poate sintetiza sistemul: $\text{HOOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$, folosind numai următoarele materii prime: aer, MgCl_2 , CuFeS_2 , apă.
- M** Care este principalul factor ce permite explicarea interacțiunilor care au loc în procesul indicat?
 Pentru a determina secvența reacțiilor de obținere ale $\text{HOOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$ este necesară o analiză pas cu pas a proceselor care au loc, efectuată în sensul invers desfășurării acestor procese (plecând deci de la cunoscut spre necunoscut).
- I** Ce elemente conține sistemul care trebuie sintetizat? Care dintre materiile prime utilizate conțin aceste elemente? Ce reactivi sînt necesari în sinteza acidului $\text{HOOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$? Cum se pot obține aceștia din materiile prime indicate?

R_1 1) și 2) CH_3-COOH ; 3) $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$;



R_2 A $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$; C $\text{CH}_3-\text{C}(\text{COOH})=\text{CH}_2$; D $\text{CH}_3-\text{C}(\text{COO}-\text{CH}_3)=\text{CH}_2$



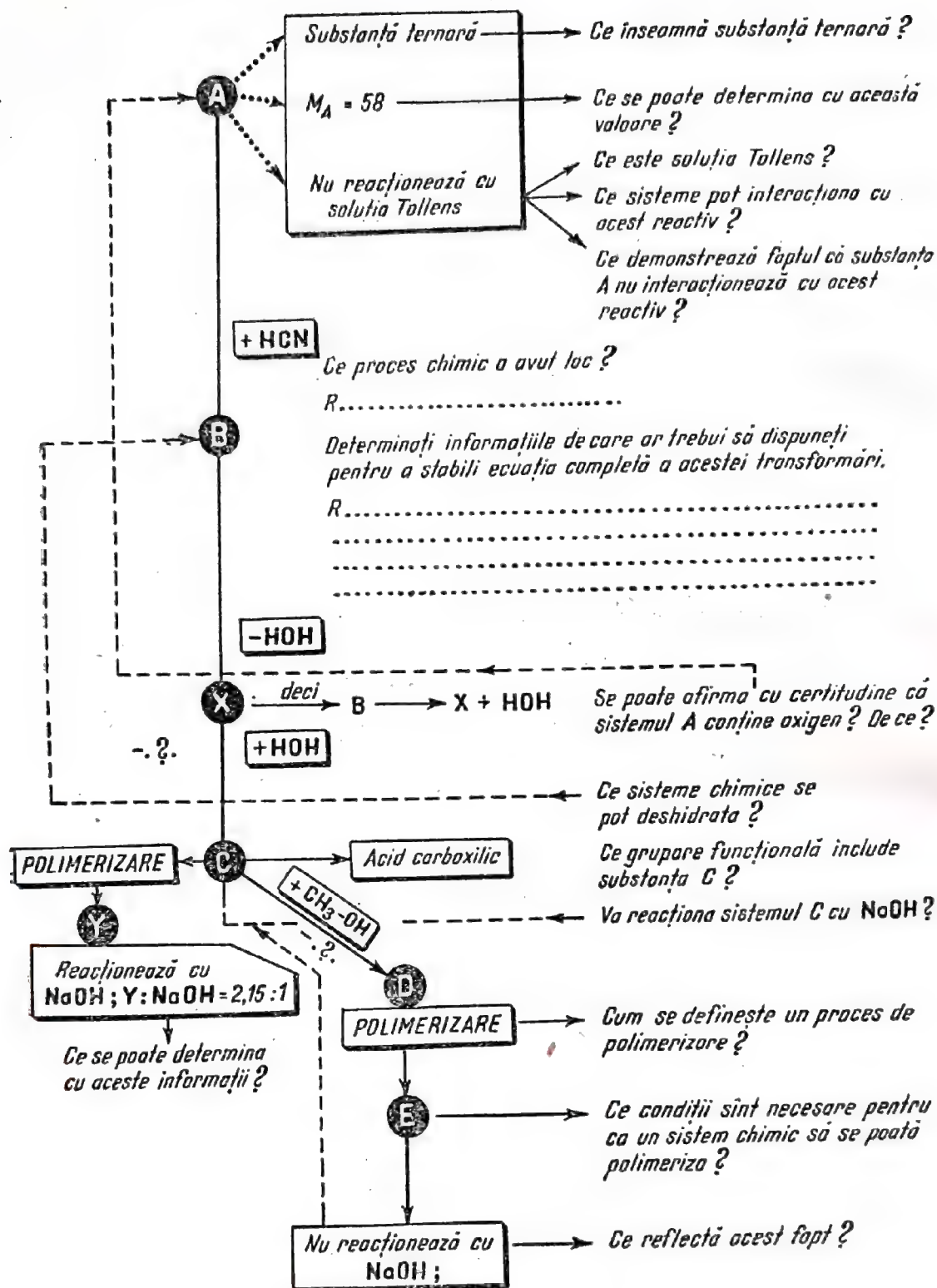
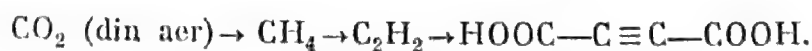


Fig. 60.

R₃ Principalele etape ale sintezei pot fi :



Desigur, sînt posibile și alte variante.

Autoverificare — secvența 49

	P_1	P_2	P_3
timp	15 min	18 min	17 min
S	2	4	4
M	1,5	3	3,5
I	1	2	3
N =			
$8 \leq N \leq 10$	Continuați cu secvența 50.		
$6 \leq N < 8$	Reluați secvența 49.		
$0 \leq N < 6$	Revedeți pe baza notițelor dvs. principalele cunoștințe anterioare ; reluați apoi secvența 49.		

SECVENȚA 50

DERIVAȚI CARBOXILICI. PROPRIETĂȚI CHIMICE

P_1S Determinați substanțele notate prin litere în transformările indicate mai jos :

- 1) $A + B \rightarrow C + D$
- 2) $E + B \rightarrow C + F$
- 3) $F + NaOH \rightarrow G + H$
- 4) $E + G \rightarrow F$
- 5) $A + H \rightarrow E + NaCl$
- 6) $I + A \rightarrow C_6H_5-NH-CO-R + D$
- 7) $F + PCl_5 \rightarrow A + POCl_3 + D$
- 8) $B + F \xrightleftharpoons{H_3O^+} C + G$

Care dintre aceste reacții reprezintă proprietăți chimice ale acizilor carboxilici ?

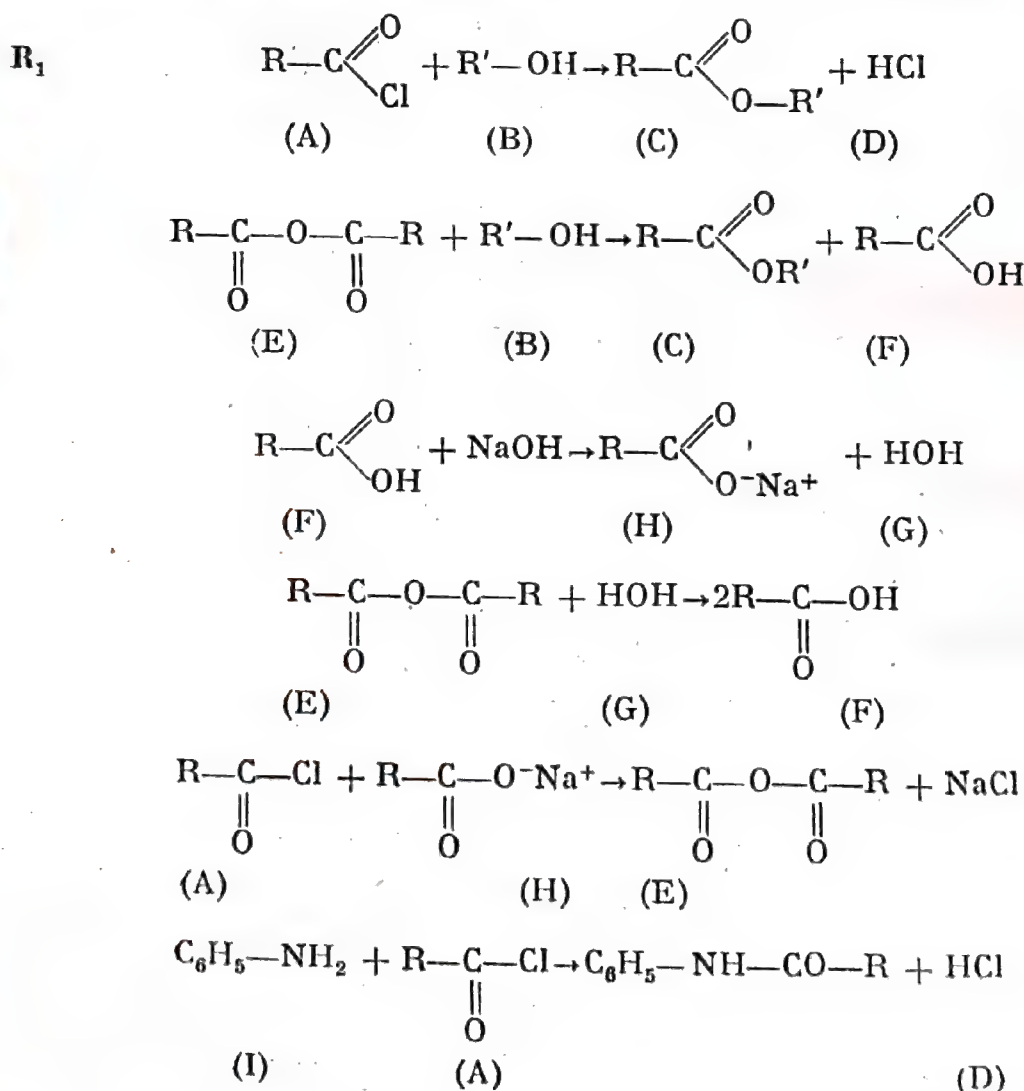
M Rezolvarea problemelor de acest tip solicită mult gândirea și presupune atât o însușire temeinică a cunoștințelor de bază studiate în secvențele anterioare, cât și o capacitate dezvoltată de a opera cu acestea. Stabiliți, în mod logic, care dintre ecuațiile scrise pot fi analizate mai întâi pentru ca determinarea sistemelor necunoscute să reușească?

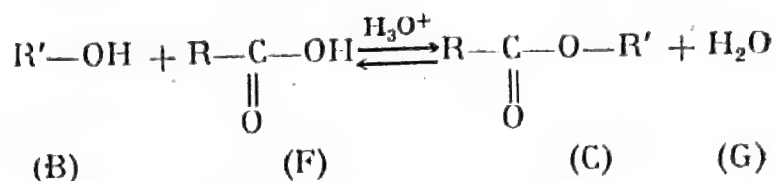
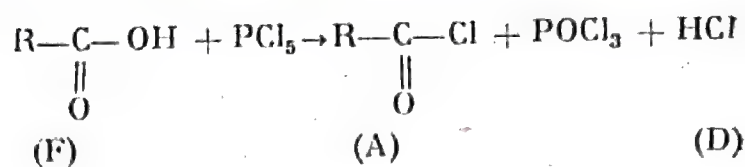
I Pentru început, clasificați ecuațiile 1)... 8) în următoarele clase:

- ecuații care nu conțin nici un fel de informații;
- ecuații care conțin un număr mic de informații (informații lipsite de importanță pentru prima fază a soluționării problemei);
- ecuații care conțin informații utile.

Prin analiza atentă a ultimelor două clase de ecuații, extrageți toate informațiile care vă pot fi utile în soluționarea problemei. Ce ipoteze se pot elabora pe baza acestor informații? Care dintre acestea se verifică în celelalte ecuații indicate? Procesul de rezolvare a unei probleme de acest tip decurge în modul indicat în figura 61.

T₁ Stabiliți trei criterii de clasificare a reacțiilor chimice. Clasificați, pe baza acestora, reacțiile cuprinse în problema anterioară.





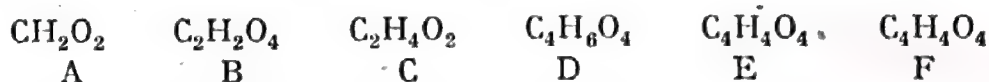
Autoverificare—secvența 50

P ₁	S	M	I
timp : 50 min	10	8	5
N = 5, 8 sau 10	Continuați cu secvența 51.		
N = 0	Reluați lucrarea, începînd cu secvența 30.		

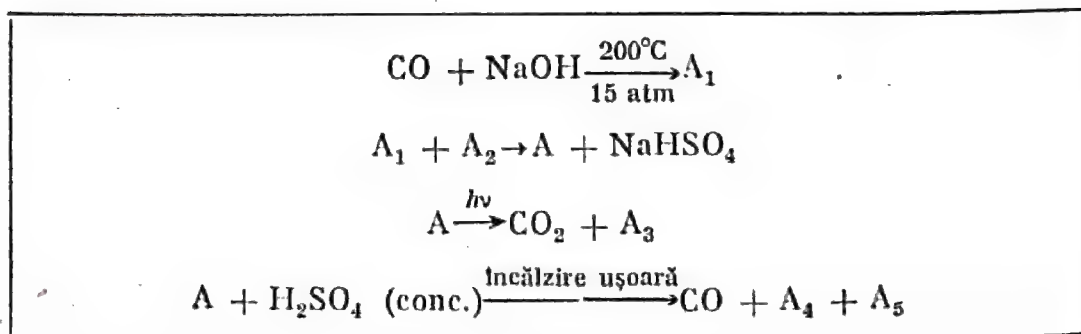
SECVENȚA 51

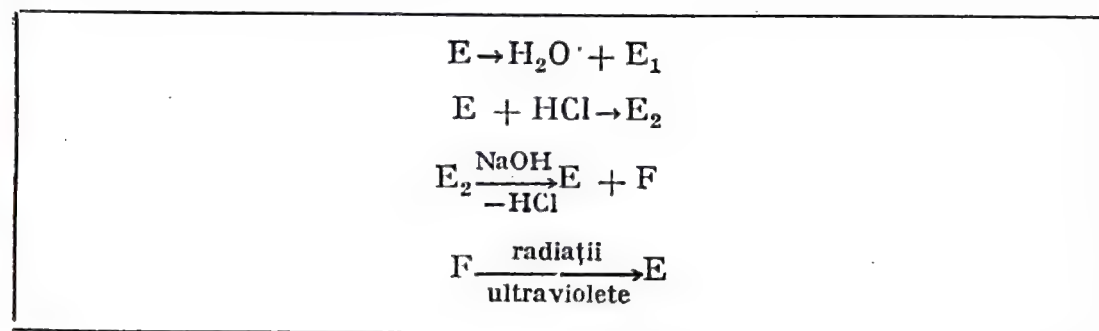
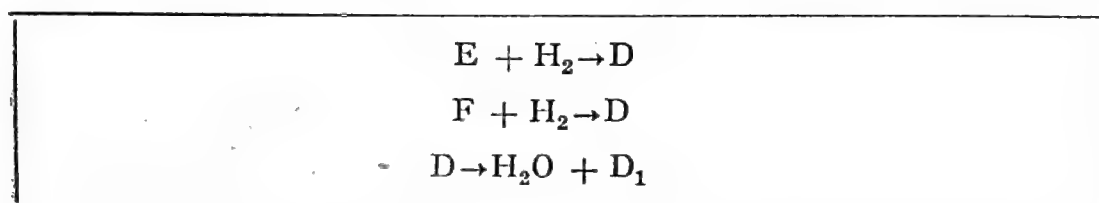
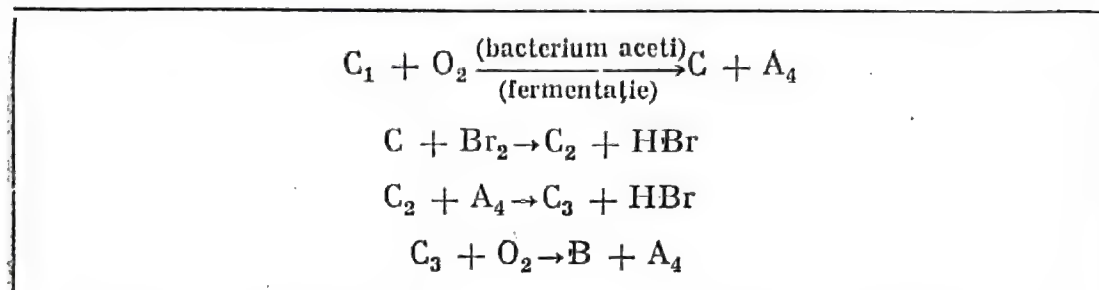
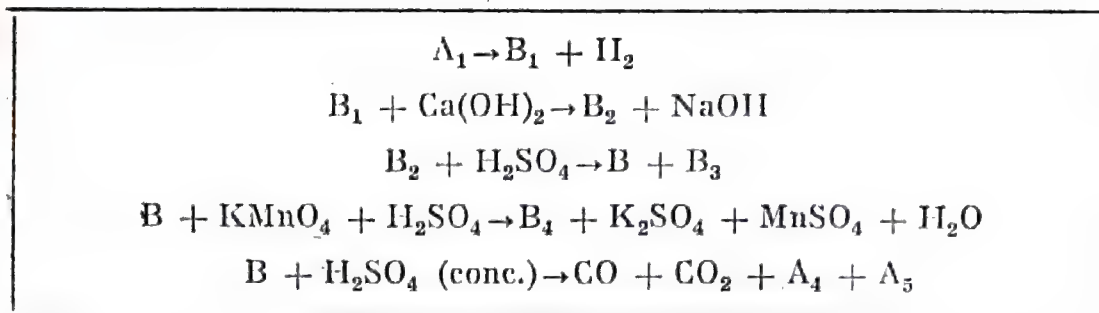
ACIZI CARBOXILICI. REPREZENTANȚI

P₁S Fie sistemele chimice indicate mai jos :



- Știind că :
- în soluție apoasă substanțele reprezentate prin aceste formule moleculare au caracter acid ;
 - există următoarele posibilități de sinteză și transformare ale sistemelor A.....F :



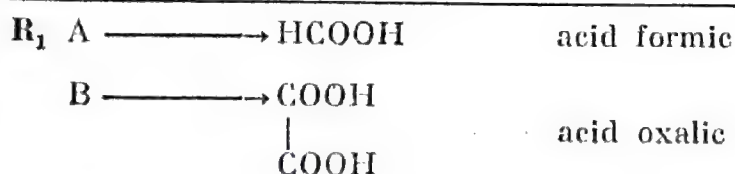


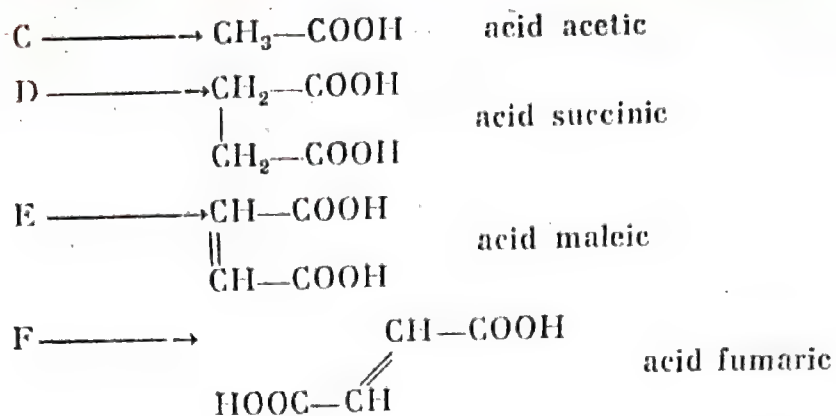
Sistematizați, pe baza reacțiilor stabilite, principalele proprietăți chimice ale sistemelor A, B, C, D, E și F și metodele lor de sinteză.

M Problema dată oferă o situație problematică deosebită de cazurile anterioare, fiind o problemă combinată.

Prima etapă a problemei necesită stabilirea formulelor structurale ale sistemelor chimice A, B, C, D, E și F. Urmează apoi scrierea ecuațiilor chimice ale transformărilor indicate și, în final, sistematizarea metodelor de obținere și a proprietăților pentru fiecare sistem în parte.

I Stabiliți toate structurile izomere posibile pentru sistemele chimice A....F. Care dintre acestea se pot verifica în ecuațiile scrise ?





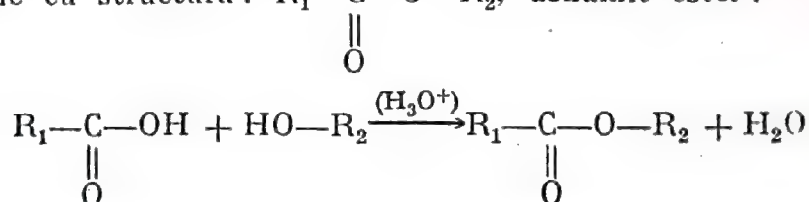
Autoverificare — secvența 51

P ₁	S	M	I
timp : 50 min	10	8	5
N = 10 N = 8	Continuați cu secvența 52.		
N = 5	Reluați secvența 51.		
N = 0	Reluați lucrarea, începînd cu secvența 47.		

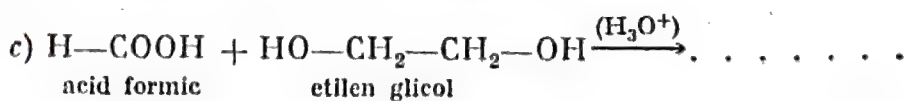
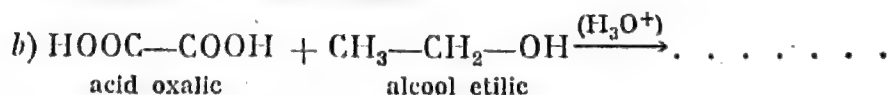
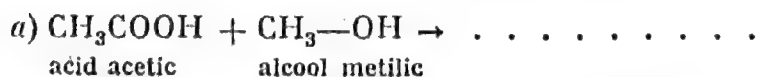
SECVENȚA 52

ESTERI

P₁S Prin reacția dintre un acid carboxilic și un alcool se obține un sistem chimic cu structura: $\text{R}_1\text{—}\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}\text{—O—R}_2$, denumit ester:



Particularizați această reacție pentru următoarele cazuri:



M Indicați factorii care pot influența procesele chimice de acest tip. Trecerea de la cazurile particulare la general necesită stabilirea aspectelor esențiale, generale și renunțarea la elementele specifice fiecărui caz în parte. Ce va presupune trecerea inversă : general \rightarrow particular ? Dacă elementele generale se vor regăsi în fiecare caz particular, nu uitați că vor apărea însă elemente specifice pentru fiecare situație în parte. Care sînt acestea în problema dată ?

I O reacție de esterificare poate avea loc numai dacă în sistemele chimice care interacționează sînt prezente grupările funcționale și... .. Prin urmare, dacă unul dintre sistemele chimice rezultate în acest proces va conține o grupare funcțională sau ne-transformată, aceasta poate interacționa cu sistemele reactante prezente în mediul de reacție, conducînd astfel la un nou chimic în care vor fi prezente două grupări În ce condiție acest proces poate continua la infinit ? Care este natura sistemului chimic ce s-ar obține în acest caz ? Ce aplicații ar putea prezenta substanța caracterizată de un astfel de sistem chimic ?

P₂S Știînd că în procesul de esterificare al acidului acetic cu alcool etilic s-au utilizat cantități stoechiometrice de acid acetic glacial și alcool etilic cu un conținut de 15% H_2O și cunoscînd valoarea constantei de echilibru $K = 4$, să se determine concentrațiile procentuale ale sistemelor chimice prezente în mediul de reacție la echilibru. Prin ce metodă se poate mări randamentul în acetat de etil ?

M Să se scrie relația matematică existentă între concentrațiile în moli ale componentelor prezente la echilibru și constanta K . Stabiliți, de asemenea, relațiile existente între concentrațiile sistemelor chimice la echilibru și concentrațiile sistemelor chimice inițiale. Care sînt elementele necunoscute în aceste ecuații ? Cum se pot determina ?

I Scrieți ecuația procesului chimic analizat.

R
Pentru simplitate presupunem că se vor supune transformării un mol CH_3COOH și un mol CH_3CH_2OH . Ce număr de moli de H_2O au fost introduși în mediul de reacție odată cu un mol CH_3CH_2OH ?

R
Fie X numărul de moli de CH_3COOH transformați în momentul atingerii echilibrului. Aceasta înseamnă că la echilibru vor fi prezenți în mediul de reacție :

..... moli CH_3COOH
..... moli CH_3CH_2OH
..... moli $CH_3-CO-O-CH_2-CH_3$
..... moli H_2O

Nu uitați să considerați și numărul de moli de H_2O introduși inițial în proces.

Expresia constantei de echilibru a reacției date se scrie :

$$K = \dots\dots\dots$$

și înlocuind obținem :

$$K = \dots\dots\dots$$

Prin rezolvarea acestei ecuații rezultă $X = \dots\dots\dots$, prin urmare la echilibru vor fi prezenți în mediul de reacție : ... moli CH_3COOH ... moli $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, ... moli $\text{CH}_3\text{—CO—O—CH}_2\text{—CH}_3$ și ... moli H_2O . Masa totală a acestor componenți este dată de :

$$M = m_{\text{CH}_3\text{COOH}} + m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + m_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} + m_{\text{H}_2\text{O}}$$

prin urmare amestecul va conține :

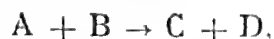
$$\frac{m_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{M} \cdot 100 = \dots\dots\dots \% \text{CH}_3\text{COOH}$$

$$\frac{m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{M} \cdot 100 = \dots\dots\dots \% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

$$\frac{m_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}}{M} \cdot 100 = \dots\dots\dots \% \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$$

$$\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M} \cdot 100 = \dots\dots\dots \% \text{H}_2\text{O}$$

P₃S (*Problemă facultativă*). Viteza de reacție este dată pentru cazul simplu al unui proces chimic de tipul :



prin următoarea expresie :

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{d[\text{B}]}{dt} = +\frac{d[\text{C}]}{dt} = +\frac{d[\text{D}]}{dt} = k_1[\text{A}][\text{B}]$$

(viteza de reacție este o mărime ce măsoară variația concentrației sistemelor chimice implicate de proces în unitatea de timp). Știind că procesul chimic prezentat în problema **P₂** atinge în cataliză acidă (HCl) echilibrul după 3 h 40' de la amestecarea reactanților, să se reprezinte pe același grafic variația în timp a concentrațiilor celor patru specii de sisteme chimice implicate în proces. Cum vă explicați faptul că același echilibru chimic se atinge, în absența catalizatorilor, într-un timp de 4—5 ani ? (Se folosește valoarea lui K indicată în **P₂**).

M Pentru a reprezenta grafic concentrațiile sistemelor implicate în proces în funcție de timp, este necesar să se cunoască expresia analitică a acestor concentrații ca funcție de timp, adică : $c = c(t)$.

Să se aducă ecuația diferențială indicată în **P₃** la o formă integrabilă. Ce rezultate se obțin în cazul integrării acestei ecuații pentru reacția directă ? Dar pentru reacția inversă ? Cum se pot calcula constantele de viteză k_1 și k_2 pentru cele două reacții opuse ?

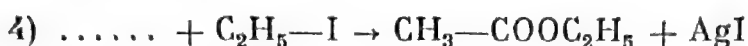
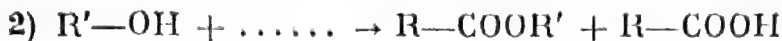
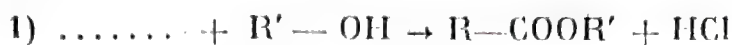
I Folosind notațiile din problema **P₂** se pot scrie următoarele ecuații diferențiale :

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x)^2, \text{ pentru procesul direct și}$$

$$\frac{dx}{dt} = k_2x^2, \text{ pentru procesul invers esterificării, unde prin } a \text{ s-a notat numărul de moli de } \text{CH}_3\text{COOH} \text{ și de } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \text{ introduși în vasul de reacție la momentul inițial, iar prin } x, \text{ variația de concentrație a reactanților. Cum se poate rezolva această ecuație diferențială? Determinați}$$

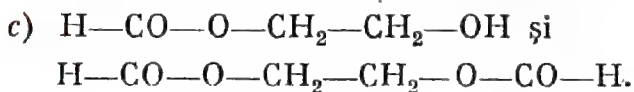
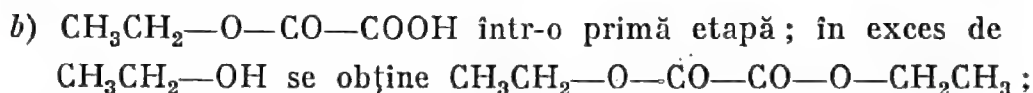
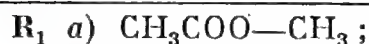
constantele de integrare ale ecuației obținute din concentrațiile sistemelor implicate în proces la momentul $t = 0$. Cunoscând timpul de atingere a echilibrului și valoarea constantei K , să se determine valorile numerice ale constantelor de viteză k_1 și k_2 .

T₁ Scrieți ecuațiile complete ale transformărilor de mai jos și discutați aceste metode de obținere a esterilor prin comparație cu reacția directă dintre un acid și un alcool.



T₂ Pentru a se studia modul în care are loc eliminarea apei în procesul de esterificare, s-a lucrat cu oxigen marcat în alcool: R₁—¹⁸OH și cu acid obișnuit: R₂—COOH, constatându-se că oxigenul marcat se regăsește în ester: R₂—CO—¹⁸O—R₁. Arătați schematic cum se produce eliminarea de apă în procesul de esterificare.

T₃ Scrieți succesiunea transformărilor chimice prin care se poate obține R—CO—¹⁸OH folosind ca materii prime R—COOH și H₂¹⁸O.



R₂ Randamentul în acetal de etil se poate mări prin îndepărtarea apei din mediul de reacție.

Autoverificare — secvența 52

	P ₁	P ₂	P ₃
timp	10 min	15 min	25 min
S	2	3	5
M	1,5	2	3,5
I	1	0,8	2,5
N =			
7 ≤ N ≤ 10	Continuați cu secvența 53.		
3 ≤ N < 7	Reluați secvența 52.		
0 ≤ N < 3	Reluați lucrarea, începând cu secvența 47.		

PROPRIETĂȚI ȘI UTILIZĂRI ALE ESTERILOR

P₁S Propuneți și rezolvați trei probleme de chimie care să includă următoarele informații despre proprietățile și utilizările esterilor:

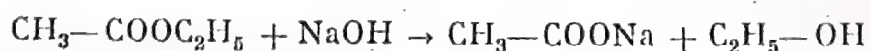
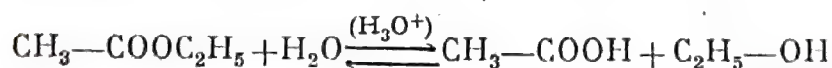
- 1) Esterii sînt solubili în hidrocarburi, alcooli, eteri, dar insolubili în apă.
- 2) Au miros plăcut; sînt utilizați din această cauză ca esențe artificiale (esență de rom, de ananas etc.).
- 3) Sînt folosiți ca solvenți pentru lacuri și vopsele sau ca solvenți în diverse procese chimice.
- 4) Temperaturile de fierbere ale esterilor sînt în general mai coborîte decît ale acizilor din care se obțin (v. tabelul 29).

Tabelul 29

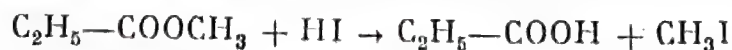
Ester			Acid carboxilic		
Formula chimică	Denumirea	P.f. (°C)	Formula chimică	Denumirea	P.f. (°C)
HCOOCH ₃	Formiat de metil	30	HCOOH	Acid formic	100
HCOOC ₂ H ₅	Formiat de etil	54			
CH ₃ COOCH ₃	Acetat de metil	57	CH ₃ COOH	Acid acetic	118
CH ₃ COOC ₂ H ₅	Acetat de etil	78			

5) Principalele proprietăți chimice ale esterilor sînt:

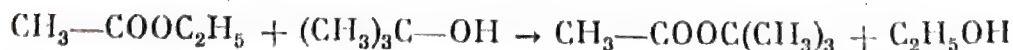
a) hidroliza:



b) reacționează cu acizii concentrați tari, conform ecuației:



c) trans-esterificarea:



M Ce elemente presupune o problemă de chimie? Are importanță succesiunea acestora? Ce condiții trebuie să îndeplinească o problemă? Verificați dacă problemele propuse includ fie în text, fie în soluția ce trebuie dată, toate informațiile date în P₁S.

I Organizați informațiile de care dispuneți în două grupe :

- a) informații care vor fi incluse în textul problemelor ;
- b) informații care vor trebui stabilite prin rezolvarea acestora.

Cum trebuie formulată problema pentru a conduce la o anumită soluție ? Verificați dacă problemele propuse sînt posibile. Există mai multe posibilități de rezolvare a acestora ?

Autoverificare—secvența 53

P_1	S	M	I
timp : 50 min	10	8	5
N = 10 N = 8	Continuați cu secvența 54.		
N = 5	Reluați secvența 53.		
N = 0	Reveniți la secvența 47.		

SECVENȚA 54

CERURI. GRĂSIMI

P₁S Amestecurile de substanțe formate prin esterificarea acizilor carboxilici superiori cu catenă normală : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{—COOH}$ cu aleooli superiori, de asemeni cu catenă normală : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{—OH}$, (acizii și alcoolii esterificați au un număr par de atomi de carbon) se numesc ceruri (exemple : ceara de albine, ceara de bumbac, uleiul de spermaceti, ceara de carnauba, ceara montana). Cerurile frecvent întâlnite în natură atît pe frunze sau pe fructe, cît și în produse de origine animală, au un rol de protecție. Explicați în ce constă rolul de protecție al cerurilor și stabiliți, pe baza structurii sistemelor chimice care compun aceste amestecuri de substanțe, principalele lor proprietăți.

M Cum vor fi influențate proprietățile cerurilor (starea de agregare, comportarea la încălzire, punctul de topire și punctul de fierbere, solubilitatea, proprietățile chimice) de faptul că acestea nu sînt substanțe simple, ci amestecuri de substanțe ?

I Subliniați, dintre substanțele indicate mai jos, pe cele care vor dizolva cerurile : a) hidrocarburi saturate $\text{C}_1\text{—C}_4$; b) ciclohexan ; c) benzen ; d) alcooli ; e) apă ; f) Hg.

Cerurile vor fi caracterizate :

a) de un punct de topire fix ;

b) de un interval de înmuiere, explicat prin compoziția lor complexă.

Stabiliți răspunsul corect.

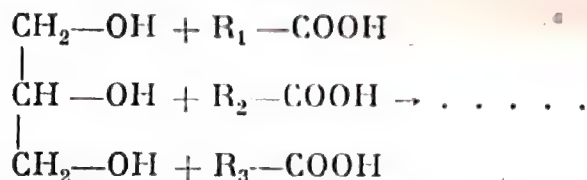
P₂S Grăsimile sînt esteri naturali ai glicerinei cu acizi monocarboxilici superiori, cu catenă normală și cu un număr par de atomi de carbon în moleculă. Scrieți structura generală a unui ester al glicerinei. Particularizați această structură pentru cazurile cînd glicerina este esterificată cu: a) acidul linolic; b) cu acid oleic și stearic; c) cu acizii palmitic, stearic și lauric (v. tabelul 30).

Tabelul 30

Denumirea uzuală	Formula chimică
Acidul butiric	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
Acidul capronic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
Acidul caprilic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
Acidul caprinic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$
Acidul lauric	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Acidul miristic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Acidul palmitic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Acidul stearic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Acidul oleic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Acidul linolic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

M Rețineți pentru rezolvarea problemei faptul că cele trei grupări hidroxilice ale glicerinei sînt esterificate fie cu un singur acid, fie cu doi sau cu trei acizi carboxilici diferiți. Ce izomeri sînt posibili pentru fiecare caz?

I Recapitulați reacțiile de esterificare. Completați apoi următorul proces chimic:



Particularizați această reacție generală pentru exemplele indicate. Verificați dacă nu sînt posibile și alte structuri izomere.

P₃S Grăsimile în care predomină acizii saturați sînt solide la temperatura camerei (de exemplu, grăsimea de porc), în timp ce grăsimile vegetale (uleiul de floarea soarelui, uleiul de măsline), care conțin procente ridicate de acizi nesaturați esterificați cu glicerina, sînt lichide. Propuneți o metodă care să vă permită transformarea grăsimilor lichide în grăsimi solide. Indicați o aplicație practică a acestei metode.

M Ce deosebire există între structura sistemelor chimice care intră în componența grăsimilor lichide și a celor solide?

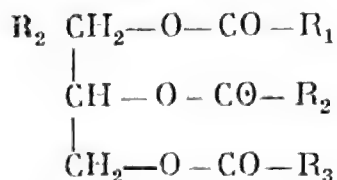
I Cum se pot transforma esterii acizilor grași nesaturați din grăsimile lichide în esteri ai unor acizi grași saturați? Ce proces chimic studiat în secvențele anterioare poate fi aplicat aici?

T₁ Ce procedeu de extracție al cerurilor puteți imagina pe baza solubilității lor în diverși solvenți?

T₂ Ce explicație puteți da următoarelor constatări:

- grăsimile nu au puncte de topire fixe; la încălzire ele prezintă un interval de înmuiere;
- grăsimile nu pot fi purificate prin distilare;
- amestecând grăsimi lichide cu apa, acestea formează un strat distinct la suprafața apei (amintiți-vă de proverbul românesc: „se alege ca uleiul la suprafața apei”).

R₁ Cerurile au proprietățile esterilor. Revedeți proprietățile 1, 4, 5, secvența 53, P₁S.



R₃ Hidrogenarea grăsimilor lichide.

Autoverificare—secvența 54

	P ₁	P ₂	P ₃
timp	20 min	15 min	15 min
S	4	3	3
M	3	1,5	2,5
I	2	1	1,5
N =			
7 ≤ N ≤ 10	Foarte bine; continuați cu secvența 55.		
4 ≤ N < 7	Reluați secvența 54.		
0 ≤ N < 4	Reluați lucrarea, începând cu secvența 47.		

SECVENȚA 55

BIOCHIMIA GRĂSIMILOR

Informații:

Grăsimile reprezintă o componentă esențială a hranei, datorită faptului că sint producătoare de energie. Sub influența enzimelor hidrolitice (lipaze) din salivă, din sucul gastric și din sucul intestinal, are loc un proces biochimic

complex, în urma căruia se formează acizi grași și glicerină esterificată în poziția α cu acid fosforic. După absorbție în sânge, grupările hidroxilice din pozițiile β și γ se esterifică din nou cu acizi grași, fiind transportate sub această formă în celule unde au loc procese biochimice de degradare, formându-se în final CO_2 , H_2O și energie.

P₁S Reprezentați prin ecuații chimice, într-o schemă cât mai unitară, procesele care au loc. Explicați rolul enzimelor și al singelui în ansamblul proceselor biochimice de asimilație ale grăsimilor.

R

M Stabiliți sistemele implicate în aceste procese și natura lor.

R

Ce rol are fiecare din procesele indicate în ansamblul de procese în care este integrat?

R

Care sînt sistemele inițiale și sistemele rezultate în final din proces?

R

Căror transformări structurale corespunde energia eliberată?

R

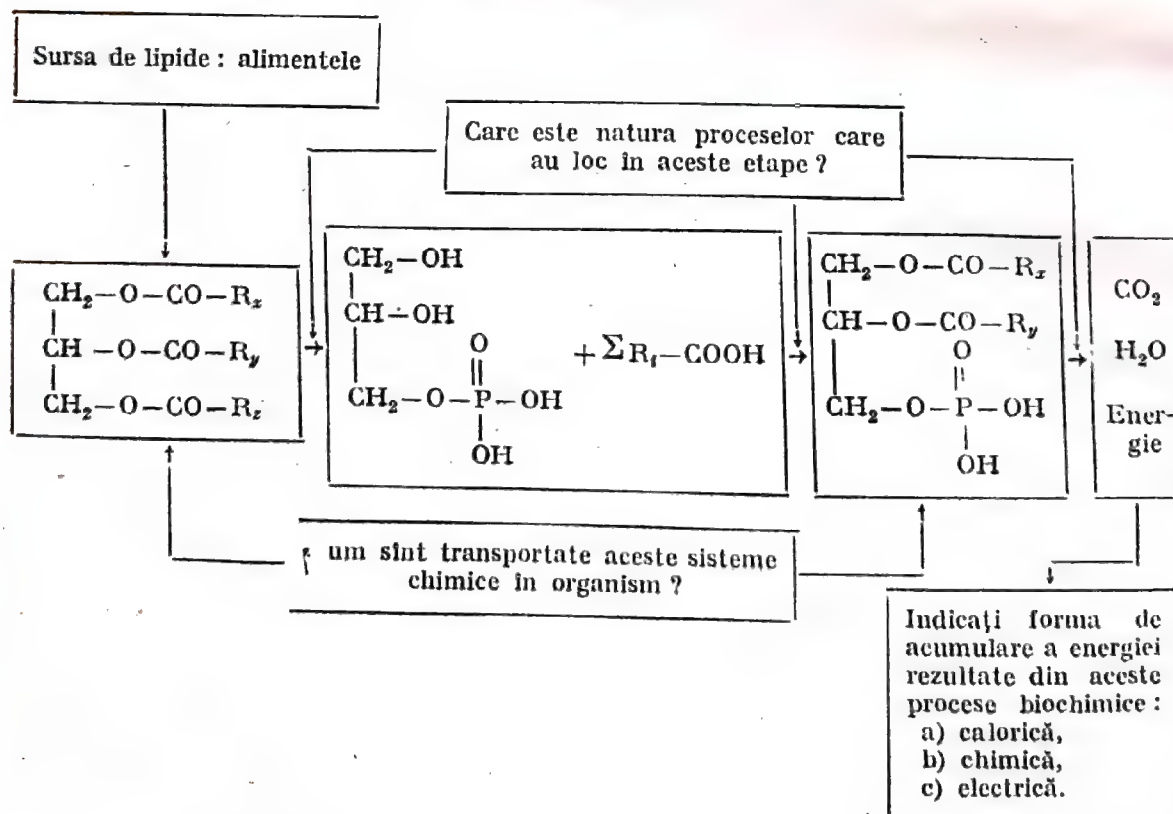
Care este utilitatea acestui proces pentru organism?

R

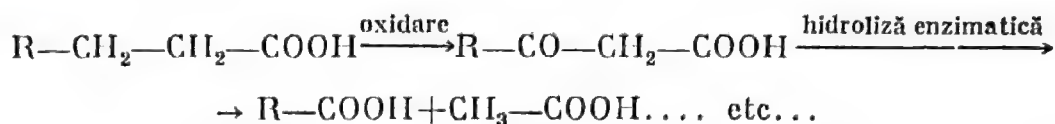
Stabiliți, pe baza cunoștințelor din alte discipline, ce posibilități există pentru îndepărtarea produșilor reziduali: apă și bioxid de carbon din organism?

R

I Discutați problema pe baza schemei următoare :



T₁ O serie de studii izotopice au indicat că degradarea biochimică a acizilor grași are loc întotdeauna după un atac în poziția β conform următoarelor ecuații :



Ce sisteme chimice se vor izola, dacă se introduce în hrana unui animal substanțe formate din sisteme chimice de tipul: $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$, unde $n \in \mathbb{N}$?

T₂ Considerați următoarea analogie : organism uman — uzină chimică. Stabiliți pentru fiecare din cele două sisteme comparate : substanțele consumate, modul de aprovizionare utilizat, sursele de energie utilizate, valorificarea produselor rezultate în urma proceselor care au loc în interiorul sistemului ; scopul producției ; mijloacele de transport ale substanțelor în interiorul sistemului ; modalitățile de eliminare ale produșilor reziduali.

Ce asemănări și deosebiri există între cele două sisteme ?

Ce concluzii se desprind din această analiză ?

R₁ Revedeți schema prezentată la **P₁S** și informațiile date la începutul secvenței. Singele are rolul de mijloc de transport, iar enzimele, prin efectul lor catalitic, permit trecerea din sisteme mai complexe în sisteme mai simple, care să traverseze cu ușurință mucoasele tubului digestiv.

R_{T1} $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$ și $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{COOH}$, după cum n este par sau impar.

Autoverificare — secvența 55

P₁	S	M	I
timp : 50 min	10	8	4
N = 10 N = 8	Continuați cu secvența 56.		
N = 4	Reluați secvența 55.		
N = 0	Reluați lucrarea, începînd cu secvența 47.		

SECVENȚA 56

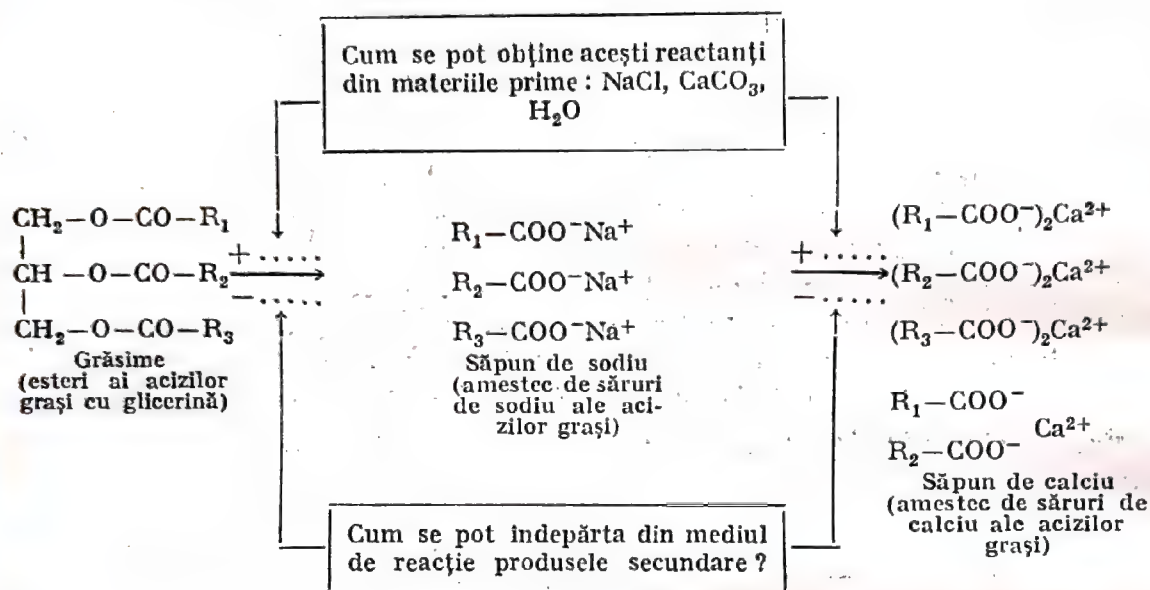
SĂPUNURI. DETERGENȚI

P₁S Sărurile acizilor grași cu metale se numesc săpunuri ; săpunul obișnuit este un săpun de sodiu ; săpunul de calciu este insolubil în apă ; amestecat cu uleiuri de uns, acest săpun este utilizat la obținerea unor un-

sori consistente. Indicați cum se pot prepara săpunurile de sodiu și calciu folosind următoarele materii prime : grăsimi, NaCl, CaCO₃, H₂O. Scrieți ecuațiile proceselor chimice care au loc.

- M** Scrieți o formulă generală a sistemelor chimice care alcătuiesc săpunurile. Cum se poate obține această sare folosind ca materie primă un ester ? Ce reactanți sînt necesari ? Reveniți la P₁S și stabiliți succesiunea reacțiilor prin care se pot obține reactanții necesari în procesul de saponificare al grăsimilor din materiile prime indicate. Săpunul de calciu se poate obține indirect folosind pentru aceasta săpunul de sodiu. Ce reacții sînt necesare ? Ce reactivi se pot folosi ?

- I** Să se rezolve problema P₁S folosind schema următoare :



Observați că o bună organizare a datelor problemei vă ajută în soluționarea acesteia (nu uitați : „problema bine începută este pe jumătate rezolvată“).

- P₂S** Pe baza faptului că sistemele chimice care intră în componența săpunurilor conțin o grupare liofobă (radicalul hidrocarbonat), grupare care nu are un caracter polar și care interacționează puternic numai cu sisteme chimice nepolare, și o grupare liofilă, polară, grupare care interacționează ușor cu solvenții polari, să se stabilească natura interacțiilor care se vor stabili într-un amestec de apă, benzen și stearat de sodiu. Explicați pe această bază puterea de spălare a săpunurilor.
- M** Revedeți secvența 5, cit și problema P₃S din secvența 14. Cunoscînd natura fiecărui component din amestec, stabiliți interacțiile posibile dintre aceștia. Grupele liofobe ale stearatului de sodiu vor interacționa cu moleculele de apă sau de benzen ? Dar cele liofile ?
- I** Presupunînd că am reprezentat sistemele : $\text{CH}_3(-\text{CH}_2)_{15}\text{COO}^-$ prin simbolul \bigcirc , indicați în ce situație se vor forma în amestecul dat sisteme complexe (formate dintr-un ansamblu de sisteme chimice) de tipul celor indicate în figura 62.
Care este natura sistemelor care se vor forma în condițiile în care conținutul procentual de apă în amestec este mult mai mic decît cel de benzen.

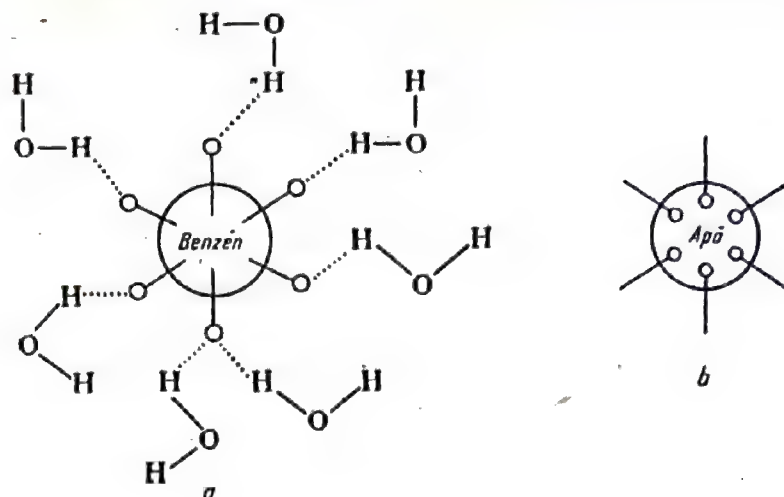
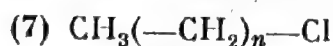
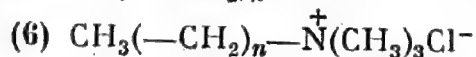
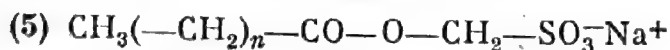
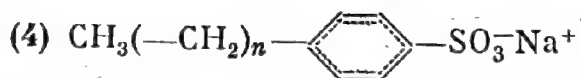
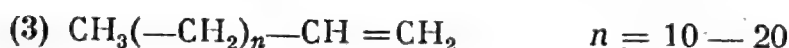
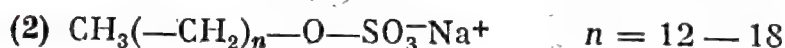
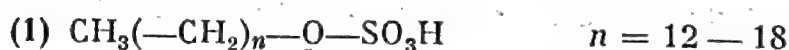


Fig. 62.

P₃S În cadrul cercetărilor experimentale s-au studiat o serie de sisteme chimice care să poată înlocui săpunurile și desigur să fie caracterizate de o putere de spălare mai bună decât a acestora.

Pentru a se rezolva cu succes această problemă, a fost necesară o cunoaștere exactă a structurii caracteristice sistemelor chimice ce alcătuiesc săpunurile, a modului în care structura determină proprietățile acestora, pentru a se studia apoi ce modificări structurale sînt necesare pentru a se îmbunătăți anumite proprietăți, sau ce posibilități de sinteză ale acestor agenți de spălare există pe baza unor materii prime mult mai ușor accesibile decât grăsimile.

Substanțele cu aceste proprietăți se numesc detergenți, iar industria acestora cunoaște azi o foarte mare dezvoltare. Credeți că ați fi putut rezolva aceste probleme? Iată un mic test care vă permite o verificare: Stabiliți, dintre sistemele chimice indicate mai jos, pe cele care ar putea fi folosite practic ca detergenți. Indicați cîteva posibilități de sinteză ale acestora.



M Folosind informațiile date în **P₂**, să se stabilească elementele structurale ce apar cu necesitate în sistemele chimice care alcătuiesc orice agent de spălare. Care dintre sistemele prezentate în **P₃S** conțin aceste elemente structurale?

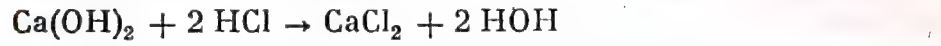
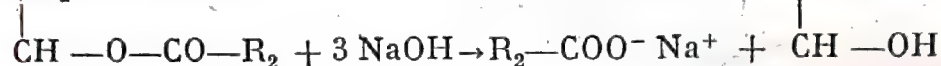
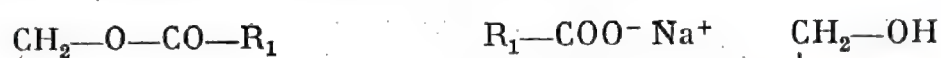
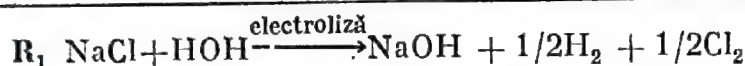
I Cum vă explicați insolubilitatea în apă a alchenelor și derivaților halogenați? Pot fi utilizate ca detergenți substanțele caracterizate de sistemele chimice (3) și (7), indicate în **P₃S**?

T₁ Cum se explică faptul că un conținut prea mare de stearat de sodiu în săpun micșorează solubilitatea și puterea de spălare a acestuia, pe cînd un conținut mare în $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COONa}$ conduce la o spumegare abundentă a săpunului? Pe baza acestei explicații, aranjați sărurile de sodiu ale acizilor grași indicați în tabelul 30 în ordinea creșterii puterii lor de spumegare.

T₂ În procesul tehnologic de fabricare al săpunului se încălzește grăsimea cu aburi introduși direct la 100°C și se adaugă la început, în porțiuni mici, și apoi în cantități mai mari, o soluție diluată de NaOH , obținîndu-se astfel săpunul-clei. Acesta conține săruri netransformate sau parțial hidrolizate.

Pentru a separa glicerina de săpunul-miez topit, care la răcire se va solidifica, se adaugă o soluție saturată de NaCl .

Explicați necesitatea fiecărei etape în acest proces tehnologic. Care este rolul NaCl în separarea săpunului miez? Ce alte aplicații ale acestui fenomen puteți propune?



R₂ Interacțiunile care se stabilesc într-un amestec de apă, benzen și stearat de sodiu sînt reprezentate în nivelul **P₂I**. În cazul în care conținutul procentual de apă este mai mic decît cel de benzen în amestec se formează un sistem de tipul *b*.

R₃ Pot intra în alcătuirea detergenților sistemele: (1), (2), (4), (5) și (6).

Autoverificare — secvența 56

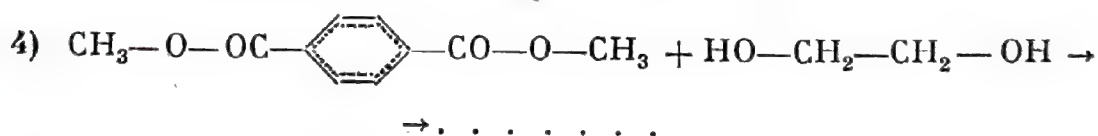
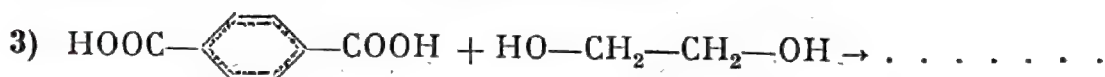
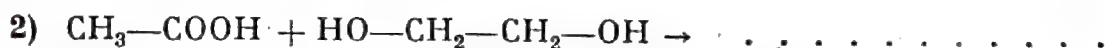
	P ₁	P ₂	P ₃
timp	15 min	20 min	15 min
S	3	4	3
M	2	3	1,5
I	1	2	1
N =			
$6 \leq N \leq 10$	Continuați cu secvența 57.		
$4 \leq N < 6$	Reluați secvența 56.		
$0 \leq N < 4$	Reluați lucrarea, începînd cu secvența 47.		

ESTERI MACROMOLECULARI

P₁S Fibrele poliesterice sînt substanțe macromoleculare ce se obțin de obicei prin esterificarea unui alcool polihidroxic cu un acid dicarboxilic. Scrieți reacția de policondensare între tereftalatul de metil (esterul dimetilic al acidului *p*-benzen-dicarboxilic) și glicol. Care este explicația faptului că industrial se folosește tereftalatul de metil și nu acidul tereftalic (acidul *p*-benzen-dicarboxilic)? Considerați că substanțele macromoleculare ce s-ar obține prin policondensarea glicolului cu acidul *o*-benzen-dicarboxilic, respectiv *m*-benzen-dicarboxilic, vor avea proprietăți diferite de teron? (Denumirea comercială a produsului macromolecular indicat mai sus este teron). Dar dacă se înlocuiește glicolul cu glicerină?

M Revedeți principalele caracteristici ale reacției de esterificare (secvența 52). Stabiliți, prin analogie cu aceste procese, structura sistemelor macromoleculare care vor rezulta în procesul de policondensare a tereftalatului de metil cu glicolul. Scrieți, pentru comparație, și procesul de policondensare al glicolului cu acidul tereftalic. Ce deosebiri există între cele două procese chimice? Cum explicați pe baza acestor deosebiri folosirea în practică a primului procedeu? Ce deosebiri structurale există între cei trei izomeri ai acidului ftalic (acizii *o*-, *m*- și *p*-benzen-dicarboxilici)? Ce diferențe structurale vor determina acești acizi în sistemele macromoleculare obținute pe baza lor?

I Completați succesiv următoarele reacții:



Sistemele chimice rezultate în prima etapă a proceselor 1), 2), 3) și 4) pot participa în noi reacții de esterificare? În ce caz? Ce condiție este necesară pentru aceasta? Scrieți reacțiile de policondensare ale acidului tereftalic și tereftalatului de metil din aproape în aproape. Scrieți pe această bază o ecuație generală a reacției de policondensare.

T₁ Reamintiți-vă structura polimetacrilatului de metil (v. secvența 49). Comparați acest sistem macromolecular cu cele discutate în problema P₁. Cu aceste elemente formulați o definiție generală a poliesterilor.

T₂ Discutați în paralel reacțiile de polimerizare și cele de policondensare. Stabiliți minimum zece deosebiri și asemănări între acestea.

Autoverificare—secvența 57

P ₁	S	M	I
timp : 50 min	10	6	2
N = 10 N = 6	Continuați cu secvența 58.		
N = 2	Reluați secvența 57, acordând o atenție deosebită fiecărei subprobleme.		
N = 0	Reluați lucrarea, începând cu secvența 52.		

SECVENȚA 58

AMIDE

P₁S Determinați, pe baza informațiilor cuprinse în figura 63, elementele structurale specifice ale amidelor și, în funcție de acestea, proprietățile lor fizice și chimice.

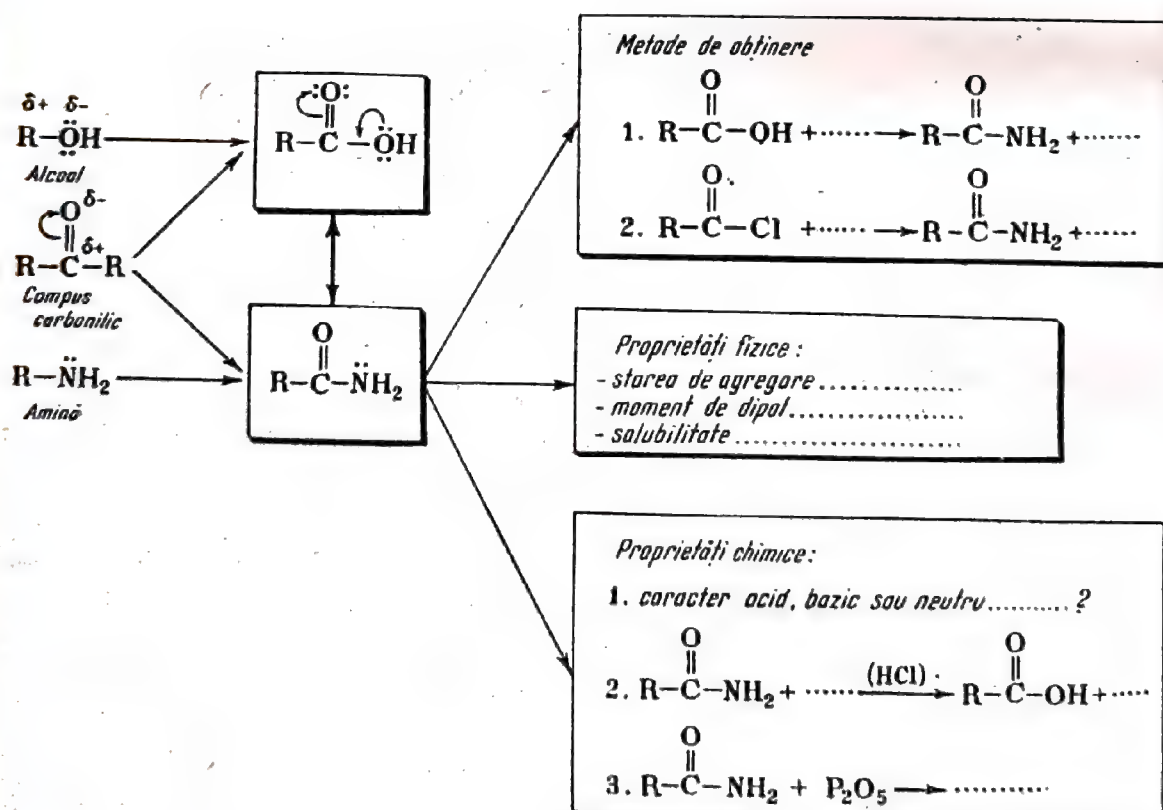


Fig. 63.

M Observați deci, din modul în care ați parcurs problemele anterioare, că învățarea nu presupune memorarea unui volum imens de informații: date, formule, legi etc. Trebuie să știți să vă organizați logic, sistematic cunoștințele pe care le posedați, să le cunoașteți limitele de aplicabilitate. Trebuie să știți să vă organizați munca, trebuie să știți să vă puneți singur întrebări, cele mai diverse întrebări

Ce întrebări puteți formula, astfel încât acestea să vă ajute la rezolvarea problemei P_1S ?

Cum vă puteți organiza activitatea pentru a rezolva această problemă în minimum de timp?

Sințeti siguri că, pe baza datelor de care dispuneți, nu se mai pot obține și alte informații despre amide?

Cum puteți verifica aceasta?

I Pentru sesizarea trăsăturilor structurale specifice ale amidelor se poate folosi analogia cu acizii carboxilici pe de o parte, cu aminele și cu derivații carbonilici pe de altă parte.

Pornind de la o comparație a structurii amidelor cu cea a aminelor, stabiliți dacă cele dintâi vor avea un caracter: a) bazic; b) neutru; c) acid?

T₁ Aranjați următoarele substanțe în ordinea creșterii punctelor lor de fierbere: CH_3CH_2OH , $CH_3CH_2NH_2$, CH_3CONH_2 .

T₂ Care dintre următorii solvenți vor dizolva acetamida (CH_3CONH_2): a) benzen; b) alcool metilic; c) acid acetic glacial; d) amoniac lichid; e) apă; f) anilină; g) NaCl topită?

T₃ Proprietățile chimice ale amidelor vor fi influențate de proprietățile lor fizice?

Autoverificare—secvența 58

P_1	S	M	I
timp: 50 min	10	8	6
N = 10 N = 8	Continuați cu secvența 59.		
N = 6	Reluați secvența 58.		
N = 0	Reluați lucrarea, începând cu secvența 47.		

SECVENȚA 59

FIBRE POLIAMIDICE

P₁S Printr-o reacție de condensare a acidului adipic (acidul 1,6-hexandioic) cu 1,6-hexandiamina se obține un produs poliamidic cunoscut sub numele comercial de nylon, produs utilizat în industria textilă.

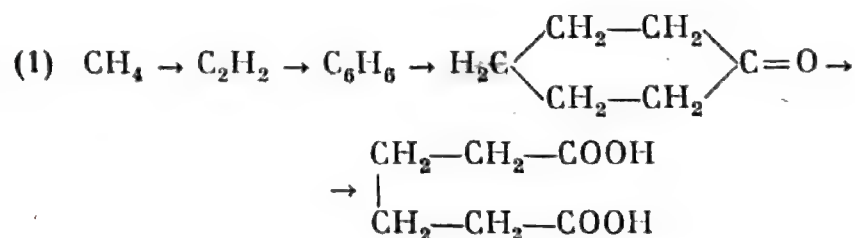
M Ce indicații vă sugerează reprezentările schematice din figura 64 pentru rezolvarea acestei probleme?

P₂S Mătasea naturală se obține prin prelucrarea crisalidelor produse de viermele de mătase, larvă a fluturului *Bombyx mory* din ordinul lepidopterelor. Această larvă este prevăzută cu două glande, care la maturizare se umplu cu un fluid clar, viscos, ce se transformă imediat ce este expus la aer într-o masă solidă. Glandele se deschid printr-un orificiu comun numit seripozitor, prin care este ejectat, la transformarea larvei în pupă, un fir continuu cu o lungime de circa 700—800 m, firul de mătase. Recitiți cu atenție acest procedeu natural de obținere a firelor de mătase și propuneți, prin similitudine, unul sau mai multe procedee aplicabile practic, pentru obținerea firelor sintetice din substanțele macromoleculare.

I Prin ce metode puteți aduce un produs macromolecular în stare fluidă? Cum se poate transforma acest fluid în fire cît mai subțiri? Ce proprietăți ale acestora pot fi folosite pentru a realiza solidificarea lor?

$$\begin{array}{c}
 \text{O} \\
 || \\
 \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \\
 | \quad / \\
 \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{CH}_2 \\
 \text{ciclohexanonă}
 \end{array}
 + \text{H}_2\text{N}-\text{OH} \xrightarrow{-\text{HOH}} \text{X} \xrightarrow{\text{izomerizare}}
 \begin{array}{c}
 \text{H} \qquad \text{O} \\
 \diagdown \quad // \\
 \text{H}_2\text{C} - \text{N} - \text{C} - \text{CH}_2 \\
 | \quad / \quad | \\
 \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{CH}_2 \\
 \epsilon\text{-caprolactama}
 \end{array}
 \xrightarrow{\text{polimerizare}} \dots$$

R, Cîteva variante posibile în sinteza acidului adipic sînt prezentate mai jos :



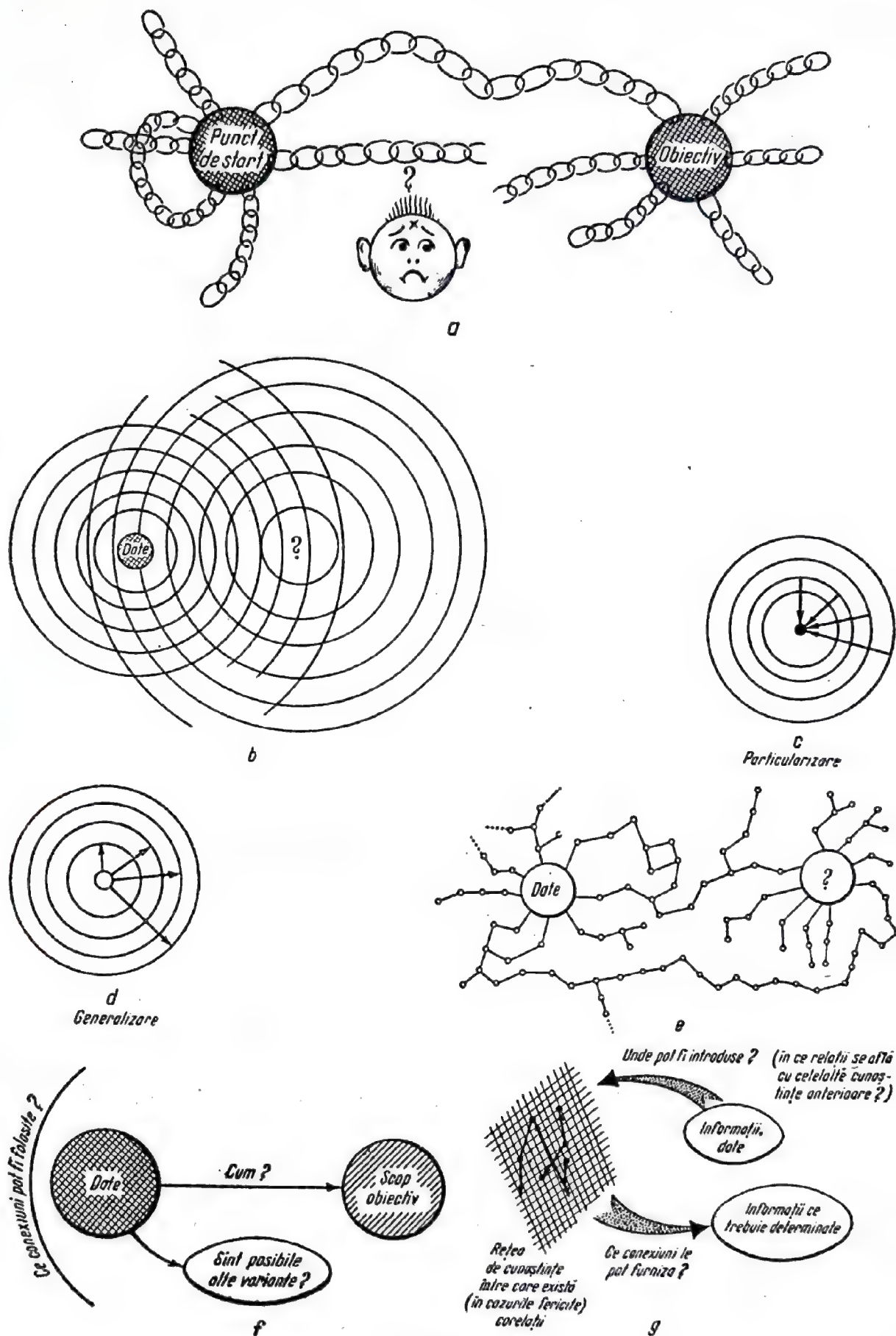
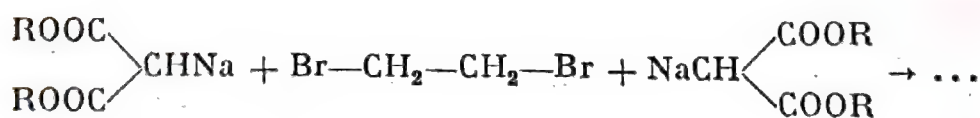
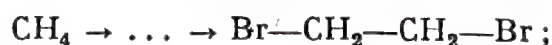
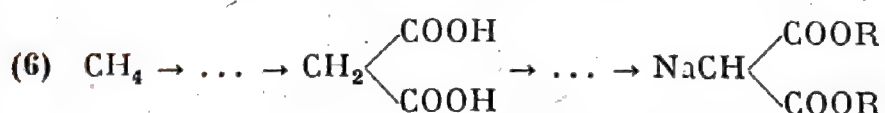
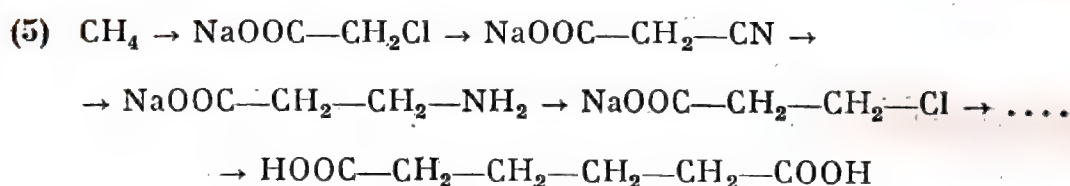
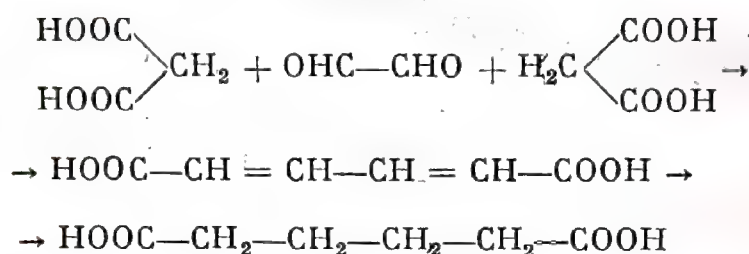
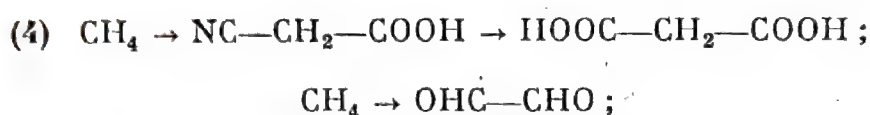
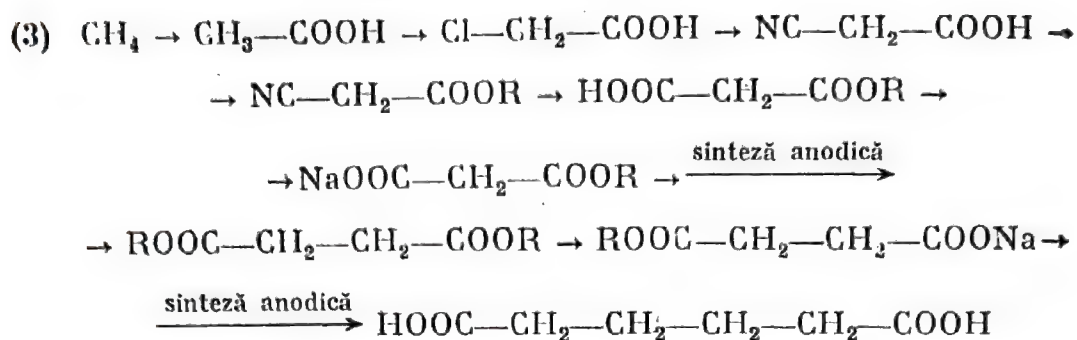
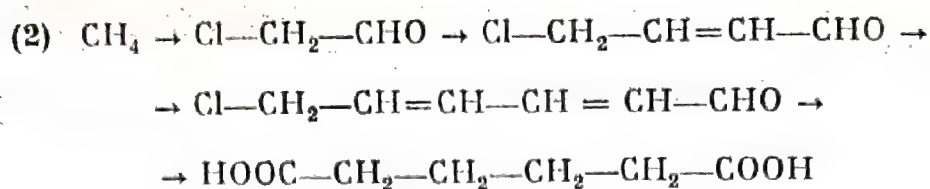
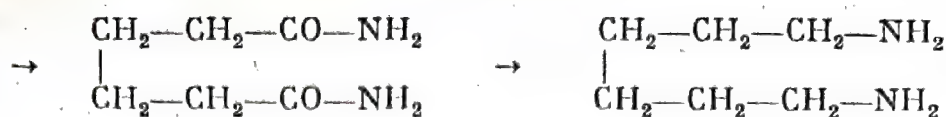


Fig. 64.

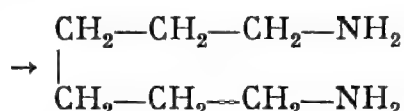
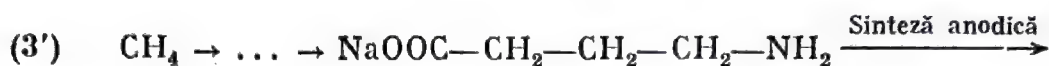
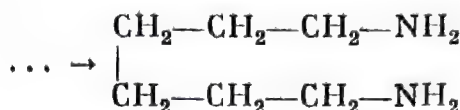
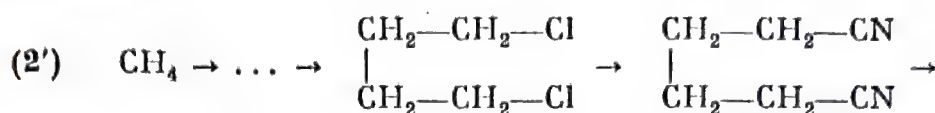


1,6-hexandiamina se poate obține din acid adipic pe baza următoarei succesiuni de procese:





Alte variante :



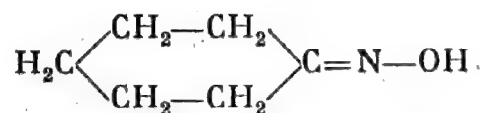
Pentru ca toate grupele terminale ale sistemelor macromoleculare obținute să fie $-\text{COOH}$ este necesar să se lucreze cu acid adipic în exces.

Observație. Este suficient dacă ați stabilit o singură variantă de sinteză pentru acidul adipic și 1,6-hexandiamina. Analizați însă și celelalte variante prezentate. Stabiliți pentru fiecare proces de tipul $A \rightarrow \dots \rightarrow B$ toate etapele intermediare și precizați condițiile în care pot avea loc aceste reacții.

R₂ În funcție de natura polimerului acesta se poate aduce în stare fluidă fie prin solubilizare într-un solvent adecvat (procedeu utilizat, de exemplu, la obținerea fibrelor de relon și nylon), fie prin topire. Fluidul astfel obținut este trecut, sub presiune, printr-un cap de filare (o serie de orificii foarte înguste), după care este preluat pe un tambur pentru solidificare (prin evaporarea solventului sau prin răcire).

REȚINEȚI ! Natura a oferit întotdeauna cheia celor mai mari descoperiri. Dacă doriți să descoperiți lucruri noi, nu neglijați această nepuizabilă sursă de idei.

R_{T1} X este ciclohexanonoxima cu următoarea formulă structurală :



Sistemul macromolecular obținut se poate reprezenta prin formula :



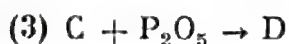
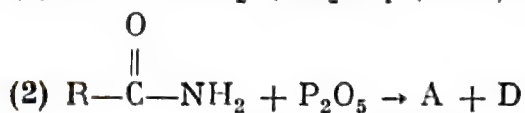
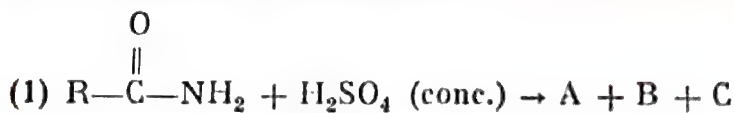
Stabilirea asemănarilor și deosebirilor cu macromoleculele ce se obțin prin procesul de policondensare al acidului adipic cu 1,6-hexametilendiamina se simplifică astfel foarte mult.

	P ₁	P ₂
timp	30 min	20 min
S	4	6
M	3	1,5
I	2	1
N =		
7 ≤ N ≤ 10	Continuați cu secvența 60.	
0 ≤ N < 7	Ce cauze v-au condus la imposibilitatea de a rezolva problemele date? Reluați secvența și stabiliți modul în care le puteți evita.	

SECVENȚA 60

NITRILI

P₁S Fie următoarele transformări:



unde R este un radical hidrocarbonat. Stabiliți structura substanței A, știind că aceasta conține doar 3 elemente chimice. Scrieți ecuațiile complete ale transformărilor date.

M În reacțiile (1) și (2) se obține aceeași substanță folosind ca materie primă o amidă. Ce se poate spune, comparativ, despre rolul pe care îl au cei doi reactanți în aceste transformări?

Pe baza acestei premise amintiți-vă o proprietate comună a acidului sulfuric concentrat și P₂O₅. Această proprietate o au și numeroase săruri anhidre (de exemplu CuSO₄).

Pornind de la răspunsul dat, stabiliți structura substanței A. Scrieți apoi ecuațiile complete ale transformărilor (1), (2), (3).

În reacțiile date cei doi reactanți au : a) același efect b) efecte diferite. Subliniați răspunsul corect.

Cum se explică : a) proprietatea acidului sulfuric de a carboniza zahărul ($C_{12}H_{22}O_{11}$) ; b) folosirea $CaCl_2$ anhidră ca agent de uscare ; c) folosirea $CuSO_4$ anhidru la obținerea alcoolului etilic absolut dintr-un amestec al acestuia cu apa ?

Prin urmare proprietatea comună a acestor substanțe este : a) caracterul oxidant ; b) caracterul reducător ; c) caracterul deshidratant ; d) altă proprietate. (Alegeți răspunsul corect).

Fie, de exemplu, reacția (1). Cunoscând cum se va comporta H_2SO_4 conc., stabiliți de unde va fi extrasă apa : a) din radicalul R ; b) din gruparea funcțională ; c) din H_2SO_4 ; d) din atmosferă.

Numărul maxim de molecule de apă ce vor fi extrase dintr-o moleculă de substanță vor fi : a) 2 ; b) 3 ; c) $6,023 \times 10^{23}$; d) 1 ; e) 22,4.

Arătați ce atomi sau grupări rămân în sistem în urma extragerii apei de către H_2SO_4 conc. : a) $R-C-OH$; b) $R-CO$; c) $R-CN$;



d) $R-NH_2$.

Folosind tetravalența atomului de carbon și trivalența atomului de azot, stabiliți formula structurală a substanței rezultate. Completați, pe această bază, ecuațiile (1), (2) și (3) și verificați răspunsul la R_1 .

P₂S Care dintre următoarele substanțe pot conduce prin reacție cu NaCN la obținerea unui nitril ?



Explicați răspunsul și scrieți ecuațiile complete ale transformărilor.

M Stabiliți tipurile de legături chimice întâlnite în NaCN. În medii polare (solvenți polari) NaCN va exista sub formă de : a) molecule ; b) ioni hidratați ; c) ioni nehidratați ; d) cristale ; e) molecule asociate prin legături de hidrogen ; f) ioni solvatați. Subliniați răspunsul corect. Încadrați substanțele date în problema **P₂S** într-o serie pe baza creșterii momentului de dipol în molecule.

Stabiliți pentru fiecare din aceste substanțe care sînt centrele din moleculă în care apar sarcini parțial pozitive sau parțial negative.

Folosind aceste premize, arătați ce atomi sau centre din sistemele date vor interacționa cu gruparea NC^- .

Scrieți substanțele care ar putea rezulta în fiecare caz. Comparați produșii de reacție cu reactanții. Care dintre aceștia sînt mai stabili ?

În care caz, folosind aceleași considerații ca mai sus, substanțele rezultate din reacție vor da reacții secundare sau inverse ?

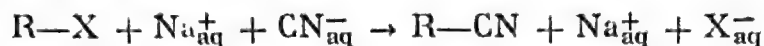
Dintre transformările descoperite, alegeți pe acelea care permit desfășurarea reacției în condiții avantajoase.

I Cianura de sodiu, NaCN, este un sistem format din ionii : a) NaC^+ și N^- ; b) Na^+ , C^+ și N^{2-} ; c) Na^+ și $C \equiv N^-$; d) Na^+ și $N \equiv C^-$; e) Na^+ și $(C \equiv N)^-$.

R
Fiind o substanță ionică, în soluție apoasă va ioniza datorită moleculelor polare ale solventului și va forma ionii : a) Na_{aq}^+ și HO_{aq}^- ; b) Na_{aq}^+ și H_{aq}^+ ; c) Na_{aq}^+ și NC_{aq}^- ; d) H_{aq}^+ și CN_{aq}^+ .

Folosiți pentru această diferență de electronegativitate a elementelor. Rezultă deci
Indicație suplimentară. Gruparea CN^- cu sarcină negativă va ataca acel centru din moleculă care va avea un deficit de sarcină, adică va fi încărcat complet sau parțial pozitiv. Substituția unei grupări nu este posibilă în acest caz, dacă legătura dintre această grupare și restul moleculei este multiplă (numărul electronilor implicați este mai mare decât doi).

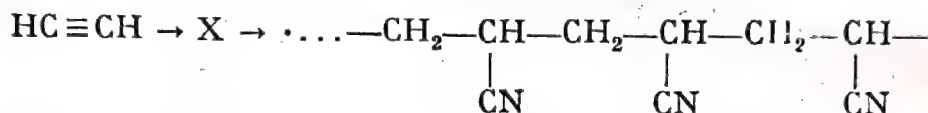
Pentru a determina substanțele ce vor rezulta din procesele chimice, veți completa reacția :



în cazurile în care aceasta este posibilă. $\text{R}-\text{X}$ reprezintă una dintre substanțele date, iar X o grupare sau un atom cu caracter parțial electronegativ.

Analizați caracterul substanțelor care rezultă din această reacție, având în vedere : stabilitatea, comportarea ca acid, bază sau substanță neutră și, cu aceste premize, stabiliți dacă există posibilitatea unei reacții secundare sau inverse.

P₃S Fie transformările de mai jos :



Polimerul obținut este mult utilizat în economia țării noastre și se numește poliacrilonitril. Să se stabilească structura intermediarului X și să se explice cele două reacții care conduc la obținerea polimerului.

M Macromolecula de poliacrilonitril se obține printr-o reacție de polimerizare. Determinați formula chimică a monomerului.

R
 Folosind structura acetilenei și a monomerului stabiliți reactantul necesar pentru a realiza prima transformare.

Scrieți pe această bază secvența completă a reacțiilor și indicați tipurile de reacții care au avut loc.

I Separați din formula poliacrilonitrilului unitatea structurală care se repetă periodic.

Pe această bază scrieți formula monomerului.

Arătați ce atomi în plus vor apărea în formula monomerului față de acetilenă.

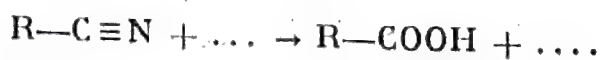
În ce moleculă vor fi cuprinși acești atomi ?

P₄S În ce condiții (reactanți, mediu de reacție) vor avea loc transformările de mai jos ?



(Y reprezintă o substanță intermediară ce trebuie determinată). Arătați ce produse finale se obțin când reacția are loc în mediu : a) acid ; b) bazic ; c) neutru.

M Analizați transformarea globală :



Stabiliți reactantul cel mai convenabil care să producă reacția și, dacă este cazul, substanțele ce vor rezulta din reacție în afară de $R-COOH$. Nitrilul cu formula generală $R-C \equiv N$ are o legătură triplă. Ce substanță va rezulta prin aditia unei singure molecule de apă la acest nitril? Scrieți reacția acestei substanțe cu a doua moleculă de apă.

Reveniți și scrieți întreaga secvență de reacții. Indicați tipurile de reacții care au loc și ce vor deveni produșii finali ai reacțiilor dacă vom lucra : a) în mediu acid ; b) în mediu bazic ; c) în mediu neutru ;

În ce mediu (acid sau bazic) va trebui desfășurată reacția, astfel încât să putem obține acidul carboxilic liber ?

Mediul acid sau bazic este necesar : a) pentru ca reacția să poată avea loc ; b) pentru separarea produșilor de reacție ; c) din ambele motive. Subliniați răspunsul corect.

I Se observă că în sistem rămâne neschimbat radicalul $R-C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ și în locul atomului de azot apar două grupări : un atom de oxigen dublu legat și o grupare hidroxil. Stabiliți cel mai simplu sistem chimic format din atomi de oxigen și de hidrogen.

Cîte sisteme chimice de acest tip sînt necesare pentru a introduce doi atomi de oxigen ?

Ce atomi au rămas nefolosiți sau au fost înlocuiți ?

Stabiliți formula produsului secundar rezultat din proces. Analizați structura nitrilului și diferența de electronegativitate a atomilor N și C în gruparea funcțională. Știind că în soluție apoasă există în concentrații foarte mici ioni H_3O^+ și HO^- , arătați cum vor interacționa aceștia.

R

În intermediarul rezultat în prima transformare, are loc o izomerizare de tipul enol \rightleftharpoons acetaldehidă, pe care ați întîlnit-o. Stabiliți formula structurală a sistemului chimic care rezultă.

R

Există posibilitatea ca produșii de reacție să conducă la alte substanțe în condițiile date ?

Care dintre produșii rezultați vor reacționa cu $NaOH$? Dar cu HCl ?

Ce substanțe rezultă în cele două cazuri ?

În soluție vor exista : a) cristale ; b) ioni hidratați ; c) molecule neutre ; d) ioni și molecule neutre ; e) dipoli ?

R

Conținutul în ioni H_3O^+ și HO^- în apă este foarte mic. Produsul concentrațiilor celor doi ioni este : $[H^+][HO^-] = 10^{-14}$. Ce rol va avea deci adăugarea de HCl : a) crește concentrația în H^+ ; b) crește concentrația în HO^- ; c) nu influențează cu nimic concentrația acestor ioni în soluție ?

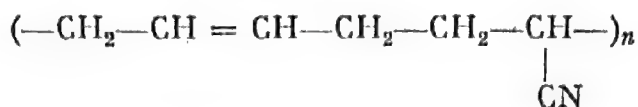
R

Dar adăugarea de $NaOH$?

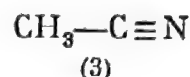
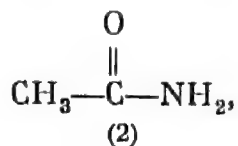
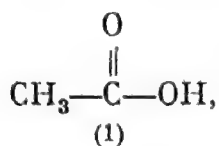
R

Ce efect va avea acest fapt asupra reacției : a) o accelerează ; b) schimbă produșii finali ; c) declanșează reacția și face posibilă continuarea ei ; d) toate cele trei efecte ?

T₁ Arătați cum se poate obține următorul copolimer (cauciuc SKN sau Buna N), folosind ca materii prime fracțiunea butan-butene (obținută la cracarea petrolului) și gazul metan.



T₂ Aranjați următoarele substanțe în ordinea creșterii punctelor de topire :



T₃ Revedeți problemele rezolvate. Alegeți acele elemente caracteristice numai nitrililor și organizați-le într-o schemă logică și unitară.

R₁ A este R—CN ; B este H₂SO₄ și D este H₃PO₄

R₂ CH₃—CH₂—Br, CH₃—CH₂—Cl

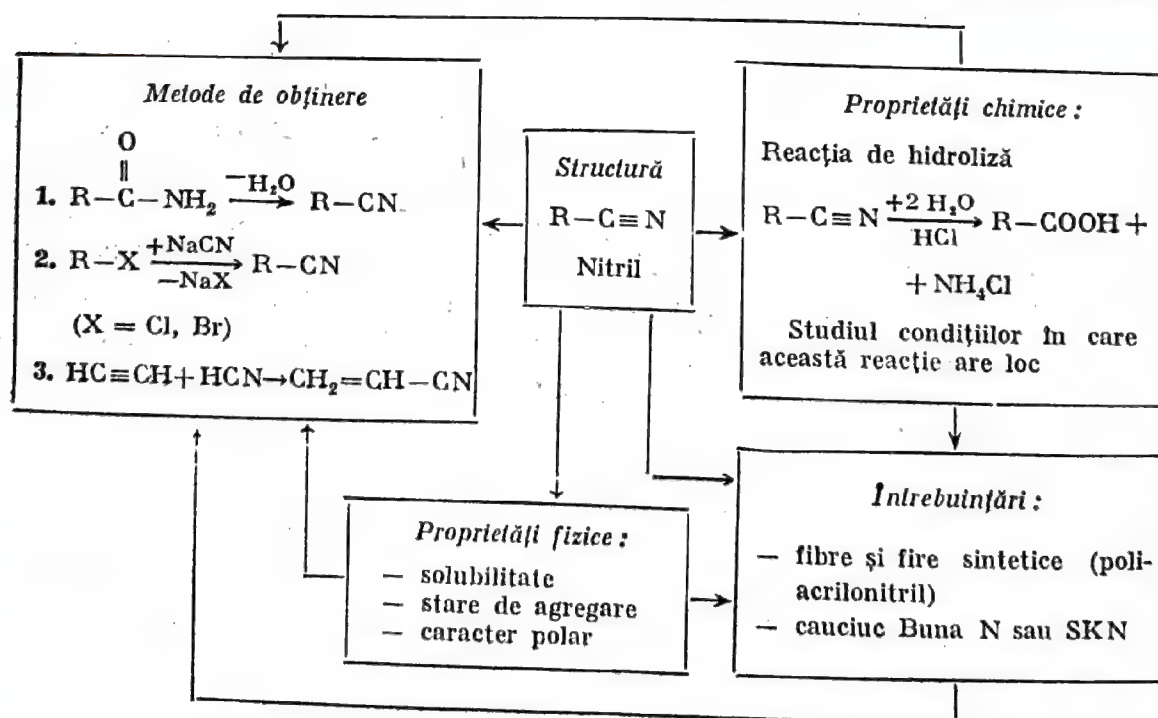
R₃ CH₂ = CH—CN

R₄ Y este $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$; în mediu acid se formează : R—COOH, NH₄⁺,

X⁻ (acidul fiind HX) ; în mediu bazic se formează : R—COO⁻, M⁺, NH₃ (baza fiind M⁺OH⁻) ; în mediu neutru se formează R—COO⁻NH₄⁺.

R_{T2} (3), (1), (2)

R_{T3} Vezi schema de mai jos :



	P_1	P_2	P_3	P_4
timp	15 min	25 min	5 min	5 min
S	3	5	1	1
M	2	3	0,7	0,6
I	1	1,5	0,5	0,4
N =				
$6 \leq N \leq 10$	Puteți continua.			
$4 \leq N < 6$	Continuați acordînd mai multă atenție problemelor			
$0 \leq N < 4$	Reluați secvența 60.			

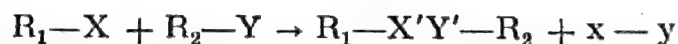
PROBLEME ANTISTEREOTIP 5

- P_1 Cum explicați că petele de ulei nu se pot scoate prin simplă spălare cu săpun?
- P_2 Ce anume credeți că ar trebui să cunoașteți pentru a deduce în mod logic produșii de reacție, atunci cînd se amestecă C_6H_5-COOH și $NaOC_2H_5$?
- P_3 Alegeți din conținutul secvenței „Amide” numărul minim de informații care să vă permită, pe baze logice, descoperirea tuturor celorlalte.
- P_4 Credeți că amidele sînt derivați funcționali ai acizilor carboxilici sau acizii carboxilici sînt derivați funcționali ai amidelor?
- P_5 În procesul de adiție al apei la acetilenă apare un intermediar foarte nestabil, alcoolul vinilic, care se izomerizează în aldehidă acetică. Cum credeți că s-ar putea obține alcoolul polivinilic:
- $$\begin{array}{cccccccc} \dots & -CH_2- & CH- & CH_2- & CH- & CH_2- & CH- & CH- & \dots \\ & & | & & | & & | & & \\ & & OH & & OH & & OH & & OH \end{array}$$
- P_6 Cum vă explicați că pentru a se stabiliza o suspensie de Fe_2O_3 în toluen se folosește acidul butiric (butanoic)?
- P_7 O soluție de CH_3-COOH în NH_3 , lichid va înroși hîrtia de turnesol?
- P_8 Demonstrați pe baza reacției de esterificare că substanța este discretă.
- P_9 Propuneți o metodă prin care să demonstrați că într-o reacție de esterificare, la echilibru, există toți cei patru componenți.
- P_{10} Cum veți demonstra unei persoane care nu posedă cunoștințe de chimie că oțetul este un amestec de două substanțe?

- P₁₁ Acidul acetic și acidul formic sînt solubili în apă. Dacă aveți două soluții de concentrații necunoscute de acid acetic și formic în apă, stabiliți cum le puteți recunoaște, folosind doar o balanță, o sursă de încălzire, un cilindru gradat și o menghină ?
- P₁₂ Pentru fabricarea săpunului în civilizația greco-romană se foloseau grăsimile și cenușa de lemn. Care este rolul fiecăreia din aceste materii prime ?
- P₁₃ Folosind un singur reactiv, ce metode puteți utiliza pentru a distinge alcoolul propilic de acidul acetic ?
- P₁₄ O substanță cu formula empirică C_3H_7O poate fi un acid carboxilic ? Dar o cetonă ?
- P₁₅ Prin fermentația acetonică-butirică a 50 g glucoză în prezență de *Clostridium acetobutylicum* se obține, la un randament de 60%, un amestec echimolecular de alcool butilic și acetonă. Care este cantitatea de soluție 2m de NaOH necesară pentru neutralizarea acizilor rezultați la oxidarea energetică a celor două substanțe cu $KMnO_4$ în mediu acid ?
- P₁₆ Ce utilizări puteți propune pentru săpunul de sodiu, știind că în reacția cu săruri de calciu și magneziu se formează săpunuri insolubile ?
- P₁₇ Uleiurile sicative (ulei de in, cînepă, tung etc.) formează după cîteva zile, pe un suport neabsorbant (de exemplu, sticlă) o peliculă uscată, lucioasă, elastică, insolubilă în benzină și alți solvenți organici și rezistentă la intemperii. Cunoscînd că aceste uleiuri conțin esteri ai unor acizi grași nesaturați, propuneți o explicație a fenomenului prezentat.
- P₁₈ Ce specii chimice se obțin dacă se răcește o soluție apoasă 0,001 n CH_3COOH la 0°K ?
- P₁₉ Ce cunoștințe vă sînt necesare pentru a stabili care dintre următoarele soluții conțin un număr mai mare de molecule de apă :

- a) 25 ml soluție CH_3COOH 5%
 b) 25 ml soluție CH_3OH 10%
 c) 25 ml soluție C_6H_5ONa 15% ?

- P₂₀ Cum vă explicați menținerea în chimie a numeroase denumiri uzuale, neștiințifice ?
- P₂₁ O serie de sisteme chimice macromoleculare, de exemplu : rășinile pe bază de fenol-formaldehidă, formaldehidă-uree sau glicerină-aldehidă ftalică nu se solubilizează în nici un solvent cunoscut. Cum se explică această comportare ?
- P₂₂ Fie $-X$ și $-Y$ două grupări funcționale diferite între care este posibilă o eliminare de forma :



Scrieți ecuațiile generale de policondensare pentru substanțele reprezentate de următoarele formule generale :

- a) $Y-R-X$; b) $X-R_1-Y$ și $Y-R_2-Y$; c) $X-R_3-X$ și



Ce deosebiri există pentru fiecare caz între macrosistemele chimice obținute și ce diferențieri între proprietățile acestora vor fi determinate de aceste deosebiri structurale. Exemplificați, prin sisteme chimice cunoscute, fiecare caz.

P₂₃ Să se determine cantitatea minimă de acid adipic ce trebuie luată în exces în procesul de policondensare al acestuia cu 1,6-hexandiamina astfel încât macromoleculele formate să aibă în proporție de 98% ambele grupe terminale — COOH.

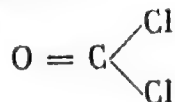
Gradul mediu de policondensare este $n = 75$, iar randamentul procesului, în condițiile în care se lucrează cu cantități stoechiometrice de reactanți, este 80%.

§ VI DERIVAȚI AI HIDROCARBURILOR CU GRUPĂRI FUNCȚIONALE TETRAVALENTE

SECVENȚA 61

DERIVAȚI AI ACIDULUI CARBONIC

P₁S Prin reacția oxidului de carbon cu Cl₂ se obține fosgenul, substanță cu următoarea formulă de structură:

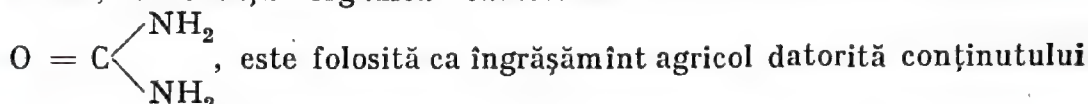


Știind că reacția are loc în prezența luminii, să se imagineze un mecanism al acestui proces. Ce proprietăți se pot prevedea pentru acest sistem chimic pe baza structurii sale?

M Revedeți mecanismul clorurării fotochimice a metanului (secvența 15). Stabiliți, prin analogie, principalele etape ale procesului de sinteză a fosgenului. Ce analogii se pot utiliza pentru a stabili proprietățile fizice și chimice ale acestei substanțe?

I Ce indicații puteți obține pe baza valorilor energiilor de legătură indicate în tabelul 6? Determinați reacțiile de inițiere, propagare și întrerupere a lanțului de transformări. Ce elemente structurale determină reactivitatea deosebită a fosgenului?

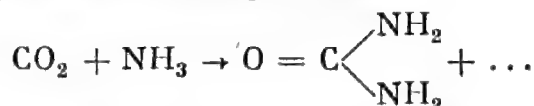
P₂S Ureea, substanță organică caracterizată de formula structurală:



mare în azot și ca materie primă în fabricarea unor rășini formaldehidice. Știind că procedeul industrial de sinteză a ureei folosește reacția dintre CO₂ și NH₃ la 130°C și 50 at, să se calculeze volumul de amestec gazos (în m³) necesar sintezei a 20 t uree, dacă randamentul global al procesului este de 80%. Indicați materiile prime care pot servi la obținerea CO₂ și NH₃ necesar în sinteză și determinați, pe această bază, în cadrul cărui combinat chimic trebuie amplasată o secție de uree pentru a evita cheltuielile de transport.

M Scrieți ecuația chimică a procesului prezentat. Cunoscând coeficienții stoechiometrici ai acestei ecuații să se stabilească volumul de amestec gazos necesar pentru sinteza unui kmol de uree. Care este cantitatea teoretică de uree care s-ar fi obținut din proces la un randament de 100%? Ce număr de kmoli OC(NH₂)₂ corespund acestei cantități? Ce volum de amestec gazos este necesar pentru obținerea sa?

I Reprezentînd procesul chimic prin ecuația:



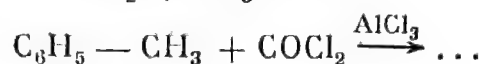
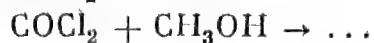
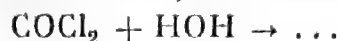
stabiliți în ce mod se pot determina coeficienții stoechiometrici și natura celorlalte sisteme chimice formate. Ce număr de kmoli CO₂ sînt necesari pentru a obține 1 kmol uree? Ce volum reprezintă acesta? Determinați prin analogie volumul de amoniac necesar sintezei unui kmol de uree. Care este volumul total de amestec gazos implicat în proces,

pentru sinteza unui kmol de $\text{OC}(\text{NH}_2)_2$? Se presupune că CO_2 și NH_3 se folosesc în proporții stoechiometrice. Știind că randamentul pentru un compus dat, A, este dat de relația :

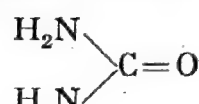
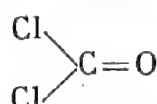
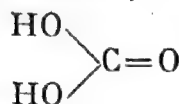
$$\eta = \frac{\text{cantitatea practic obținută de substanță A}}{\text{cantitatea teoretic calculată de substanță A}} \cdot 100$$

să se determine cantitatea teoretică de urce corespunzătoare unei cantități obținute practic de 10 t. Ce număr de kmoli reprezintă această cantitate? Ce volum de amestec gazos este necesar pentru obținerea ei?

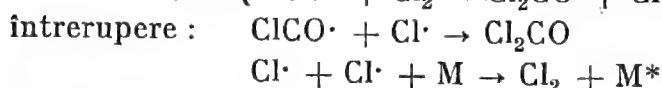
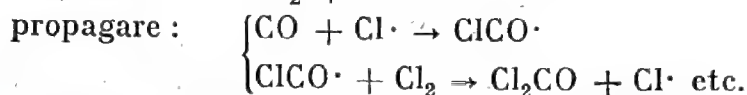
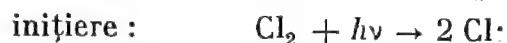
T₁ Completați următoarele reacții chimice :



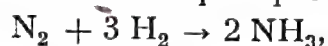
T₂ Discutați comparativ structura următoarelor sisteme chimice :



R₁ Reacția globală : $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2\text{CO}$ are următorul mecanism :



R₂ Amóniacul se obține industrial prin procesul catalitic :



folosind N_2 separat din aer, iar CO_2 poate fi obținut fie din carbonați prin calcinare, fie prin procesul :



Autoverificare—secvența 61

	P ₁	P ₂
timp	30 min	20 min
S	5,5	4,5
M	4,5	3
I	2	1
N =		
7 ≤ N ≤ 10	Foarte bine ; continuați cu secvența 62.	
3 ≤ N < 7	Reluați secvența 61.	
0 ≤ N < 3	Revedeți cunoștințele necesare din secvențele anterioare ; reluați secvența 61.	

§ VII IZOMERIE OPTICĂ

SECVENȚA 62

INTERACȚII SISTEM CHIMIC – SISTEM FIZIC

Cele trei nivele date în problema P_1 din această secvență corespund celor trei etape mari, caracteristice abordării corecte a oricărei probleme (fig. 65).

Această problemă o veți parcurge într-un mod puțin diferit de celelalte. Căutați să stabiliți o soluție cât mai completă pentru fiecare nivel al problemei. Comparați aceste soluții.

Este utilă aplicarea următoarei metode de lucru în rezolvarea problemelor de chimie ?

Sinteză preliminară → abordarea generală a problemei, fără a cunoaște aspectele specifice ;

analiză → fragmentarea, structurarea problemei date în subprobleme și rezolvarea acestora ;

sinteza post-analitică → extragerea concluziilor pe baza analizei efectuate ;

sinteza integrativă → integrarea unitară a cunoștințelor dobândite în fondul de cunoștințe anterior.

Puteți stabili dacă evoluția cunoașterii științifice omenеști a urmat aceleași etape ? Apreciați care este etapa ce ar corespunde situației actuale.

P_1S Considerăm o interacție de tipul : sistem chimic-sistem fizic. Stabiliți care pot fi efectele (consecințele) unei interacții de acest tip. Ce știință se va ocupa cu studiul acestor interacții ?

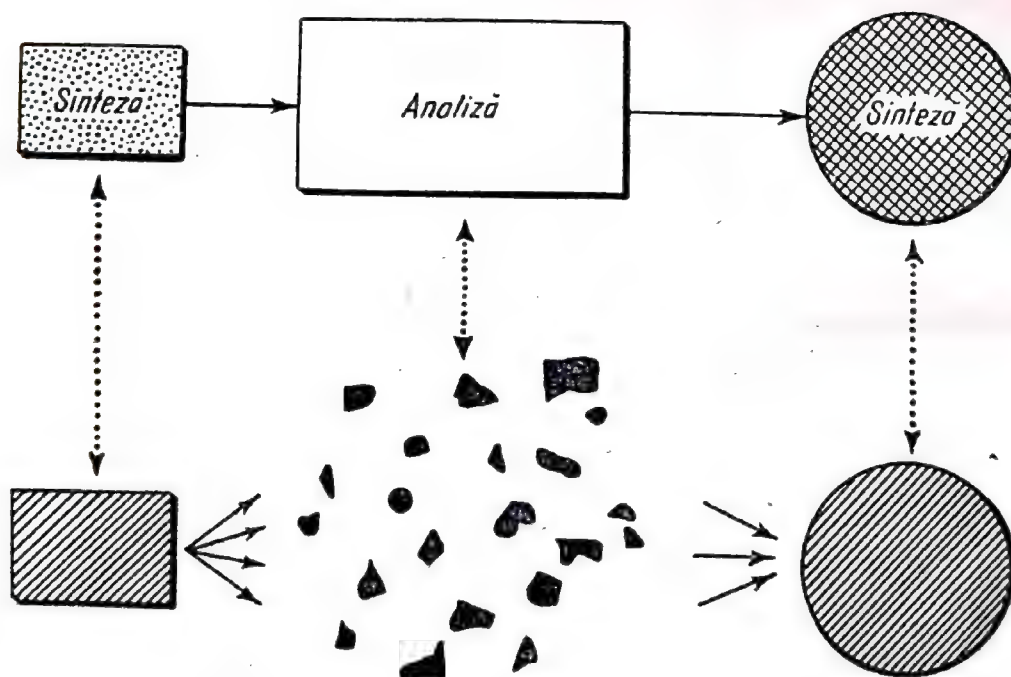
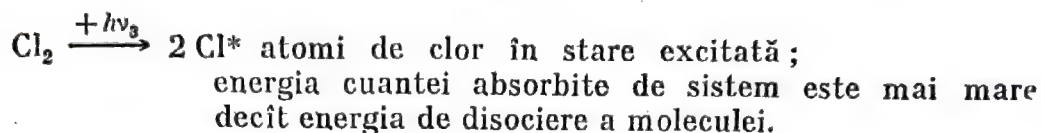
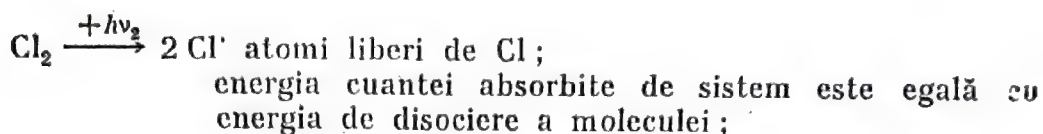


Fig. 65.

M Generalizați concluziile rezultate din analiza următoarelor exemple.

1. $\text{Cl}_2 \xrightleftharpoons[-h\nu_1]{+h\nu_1} \text{Cl}_2^*$ moleculă de clor în stare excitată; energia cuantei absorbite de sistem este mai mică decât energia de disociere a moleculei;



Cunoscând energia de legătură a clorului (din tabelul 6) să se determine valoarea minimă a frecvenței radiației electromagnetice care poate determina declanșarea reacției de clorurare a toluenului în absența catalizatorilor.

Știind că energia de interacție dintre cei doi atomi de clor variază în funcție de distanța dintre cei doi atomi după o curbă de tipul celei reprezentate în figura 66 să se indice pe acest grafic valoarea energiei de legătură a moleculei și să se discute această reprezentare.

2. Dacă printr-o substanță se trece un fascicul de radiații electromagnetice, cu un spectru continuu al lungimilor de undă, substanța respectivă va absorbi radiațiile cu anumite lungimi de undă, în cazul în care energia acestor radiații este egală cu diferența între două stări energetice ale sistemelor chimice componente (fig. 67).

Analiza ulterioară a spectrului radiațiilor electromagnetice și determinarea lungimilor de undă la care a avut loc absorbția permite determinarea nivelelor energetice ale sistemelor chimice respective, deci poate furniza informații despre natura interacțiilor din sistem.

3. Un fascicul de lumină își schimbă direcția la trecerea dintr-un mediu în altul, schimbare care este cu atât mai accentuată cu cât diferența dintre sistemele chimice componente ale celor două medii străbătute este mai mare (fig. 68).

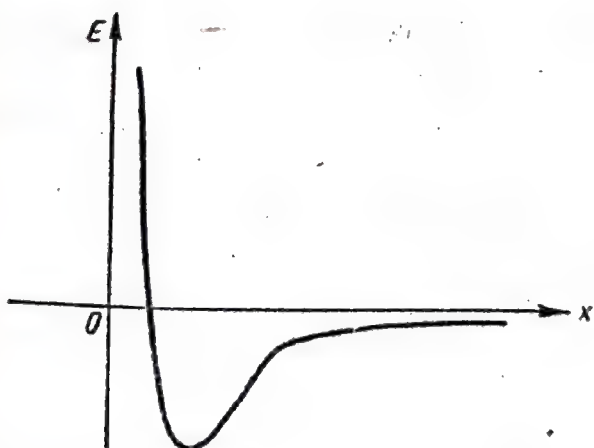


Fig. 66.

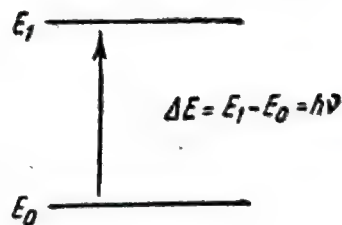


Fig. 67.

Schimbarea direcției se reprezintă matematic prin indicele de refracție n al mediului 2 față de mediul 1, de referință. Determinarea valorilor indicilor de refracție pentru diferite substanțe și analiza comparativă a acestor valori oferă o serie de informații despre substanțele studiate.

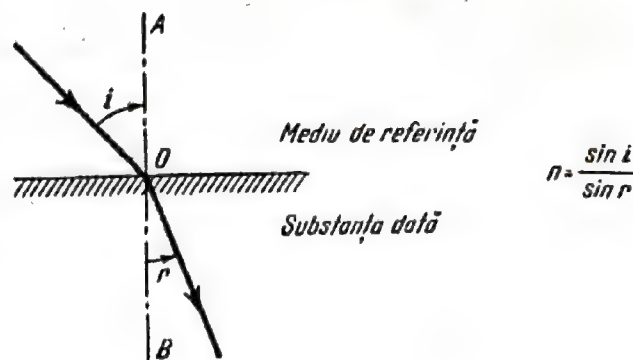


Fig. 68.

I Alegeți din grupele de soluții A și B câte un singur răspuns corect :

A. Efectele imediate ale interacțiilor de tip sistem chimic-sistem fizic sînt :

- perturbarea sistemului chimic ;
- perturbarea sistemului fizic ;
- transferul de energie de la un sistem la celălalt ;
- toate acestea.

B. Interacțiile sistem fizic-sistem chimic sînt studiate de :

- chimie ;
- fizică ;
- chimie-fizică.

Cum poate evolua sistemul chimic perturbat în acest mod ?

Cunoașterea exactă a perturbației suportate de sistemul fizic poate constitui o metodă de determinare a structurii substanțelor chimice ?

T₁ Între două sisteme chimice se pot stabili interacții fizice ?

R₁ O interacție de tipul : sistem chimic-sistem fizic are drept efect perturbarea celor două sisteme implicate și totodată are loc un transfer de energie de la un sistem la celălalt.

Cunoașterea acestor perturbații reprezintă o sursă de informații cu privire la caracteristicile celor două sisteme.

Studiul interacțiilor de acest fel constituie obiectul chimiei fizice.

Autoverificare—secvența 62

P ₁	S	M	I
Timp : 50 min	10	8	2
N = 10 N = 8	Continuați cu secvența 63.		
N = 2	Reluați secvența 62.		
N = 0	Reluați secvențele 1—12.		

INTERACȚII SISTEME CHIMICE CHIRALE – RADIAȚII ELECTROMAGNETICE MONOCROMATICE PLAN POLARIZATE

Revedeți cunoștințele despre radiațiile electromagnetice din fizică! Ce reprezintă radiațiile electromagnetice monocromatice plan polarizate? Nu treceți mai departe pînă cînd această problemă nu vă este foarte clară.

Informații :

Proprietatea geometrică care conferă corpurilor o anumită regularitate și armonie a formelor se numește simetrie. Un sistem se consideră simetric dacă, pentru fiecare punct material al acestuia există cel puțin un al doilea punct, care nu poate fi diferențiat de primul, în urma unor operații (reale sau imaginare) de rotație, inversie etc., efectuate în raport cu unele elemente* geometrice ale sistemului, numite elemente de simetrie. Din acest punct de vedere sistemele chimice se pot clasifica în :

- sisteme chimice asimetrice ; nu prezintă nici un element de simetrie ;
- sisteme chimice simetrice ; prezintă elemente de simetrie : axe de rotație (notate cu C_n) (fig. 69), centru de simetrie (notat prin i) (fig. 70), plane de simetrie (σ) (fig. 71), axe de rotație-reflexie (S_n) (fig. 72).

P₁S Determinați elementele de simetrie ale următoarelor sisteme chimice :

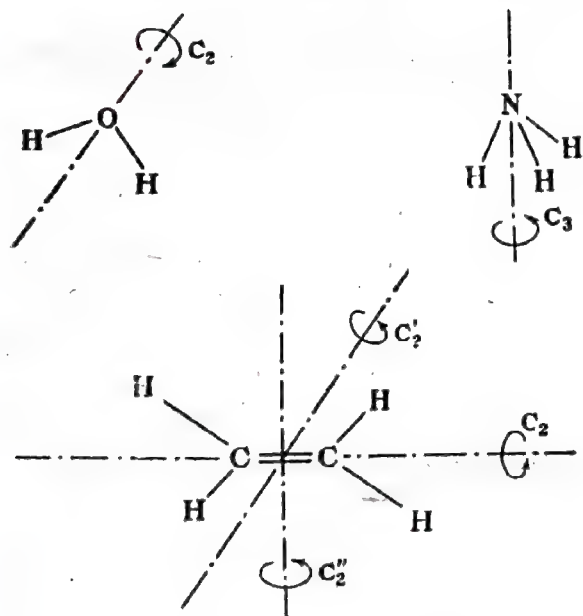
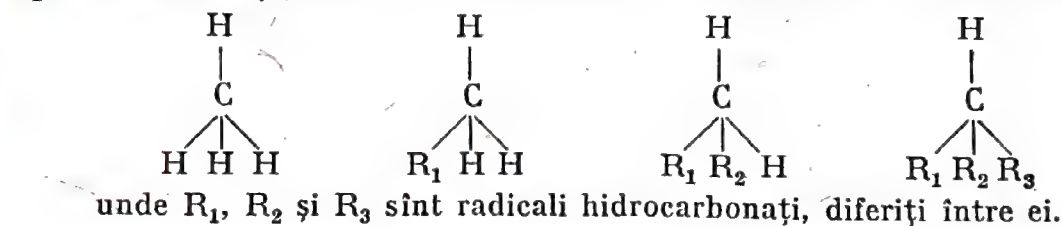


Fig. 69. Axele de rotație se notează cu C_n , unde n este ordinul axei de rotație și arată de cîte ori molecula revine într-o poziție identică cu cea inițială, la o rotație cu 360° . Molecula de apă este caracterizată de o axă de rotație C_2 , deoarece în timpul unei rotații cu 360° în jurul acestei axe, ea revine de două ori într-o poziție identică cu cea inițială, corespunzătoare unghiului de rotație $\alpha = 180^\circ$ și $\alpha = 360^\circ$. Sistemul NH_3 va fi caracterizat de o axă C_3 iar sistemul C_2H_4 (etena) de trei axe C_2 .

* Elementul de simetrie reprezintă un punct, axă sau plan de simetrie, prin urmare este un element geometric imaginar și nu trebuie identificat cu elementele componente ale sistemului chimic. Elementele de simetrie se folosesc pentru descrierea unor aspecte ale structurii sistemelor.

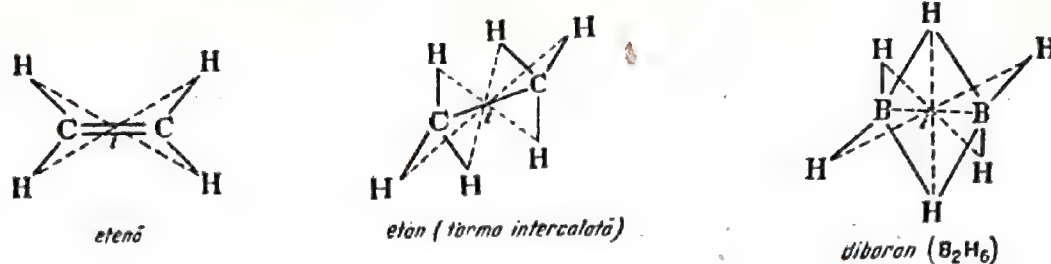


Fig. 70. Centrul de simetrie (i).

Unind fiecare atom al sistemului cu acest punct și prelungind această dreaptă dincolo de centrul de simetrie cu o distanță egală, întâlnim un atom de aceeași natură.

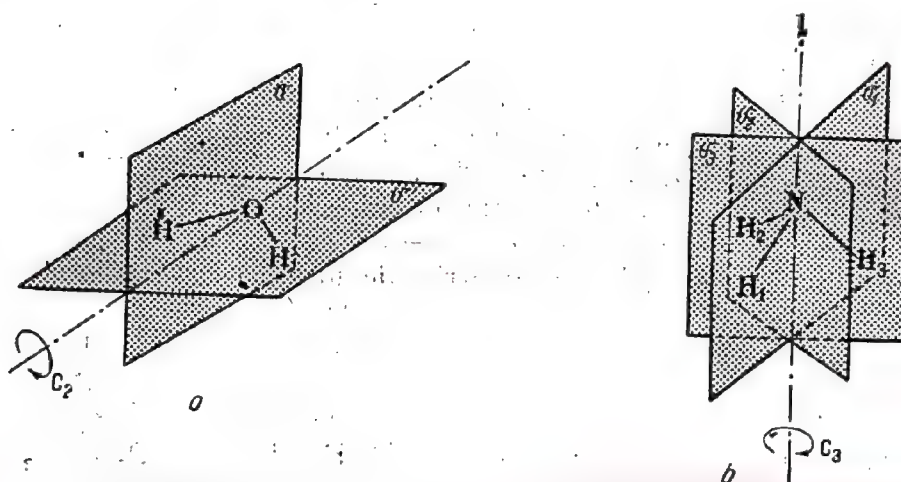


Fig. 71. Plane de simetrie (σ).

Molecula de apă este simetrică în raport cu planul care conține toți atomii din moleculă și cu planul care este perpendicular pe acesta, întretăindul după axa C_2 ; sistemul chimic NH_3 este caracterizat de trei plane de simetrie $H_1 \in \sigma_1$; $H_2 \in \sigma_2$; $H_3 \in \sigma_3$.

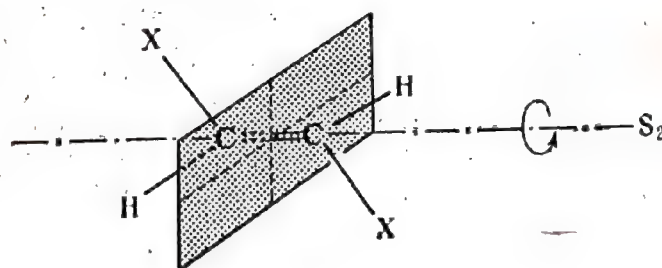


Fig. 72. Axe de rotație-reflexie (S_n).

Sînt caracterizate de următoarele operații: rotația moleculei în jurul axei C_n , urmată de reflectarea într-un plan perpendicular pe această axă. Se observă că în acest caz axa C_n și planul indicat în figură nu sînt elemente de simetrie ale sistemului chimic.

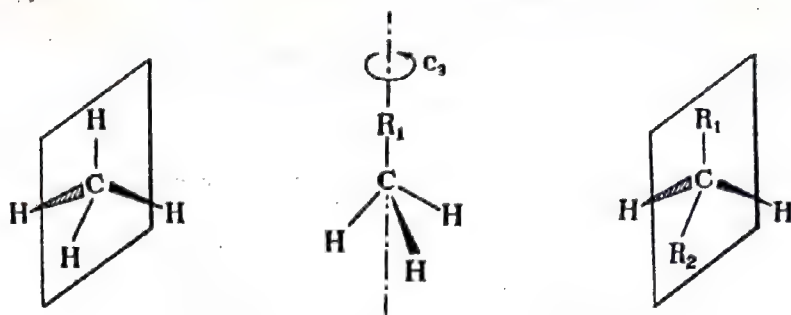


Fig. 73.

R

M Pentru a rezolva cu ușurință problema dată, este necesar să vă familiarizați întâi cu elementele de simetrie prezentate în informațiile date. Recitiți aceste informații și încercați să înțelegeți corect pe fiecare în parte. Este util să vă confecționați câteva modele simple (cel mai ușor din plastilină și bețe de chibrituri) și să analizați problema pe aceste modele. Verificați dacă aceste elemente de simetrie sînt prezente în sistemele chimice date în P₁S.

I Priviți cu atenție reprezentările din figura 73 și stabiliți apoi care dintre elementele geometrice prezentate sînt elemente de simetrie ale sistemelor chimice indicate în P₁S. Prin analogie cu acestea stabiliți și alte elemente de simetrie ale sistemelor date.

R

Informații

Se numesc sisteme chimice chirale sau disimetrice, acele sisteme chimice care sînt caracterizate de o axă C_n (se include aici și cazul C_1 , al moleculelor asimetrice care revin într-o poziție identică cu ele însele numai în urma unei rotații de 360°), dar nu au nici un alt element de simetrie. Sistemele chimice care au și alte elemente de simetrie se numesc achirale (vezi schema de mai jos).

Elemente de simetrie caracteristice sistemului

Sisteme disimetrice	Sisteme chimice cu simetrie intermediară și înaltă
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 5px;"> <div style="border-bottom: 1px solid black; padding-bottom: 5px;">sisteme asimetrice</div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> C_1 </div> <div style="text-align: center;"> C_2, C_3, \dots, C_n </div> </div> </div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 5px;"> <div style="border-bottom: 1px solid black; padding-bottom: 5px;"></div> <div style="text-align: center; padding: 10px 0;"> i, σ, S_n </div> </div>
Sisteme chirale,	Sisteme achirale,
rotesc planul de polarizare al radiațiilor electromagnetice.	nu rotesc planul de polarizare al radiațiilor electromagnetice.

Prin interacția dintre sistemele chimice chirale (disimetrice) cu radiațiile electromagnetice monocromatice plan polarizate, sistemul fizic participant la această interacție este perturbat, respectiv în urma acestei interacții planul de polarizare al radiațiilor electromagnetice suferă o rotație cu un unghi α (fig. 74).

P₂S Stabiliți care dintre sistemele chimice indicate mai jos vor roti planul de polarizare al radiațiilor electromagnetice :

a) *trans*-2-butenă ; b) *cis*-2-butenă ; c) acid 2-hidroxi-propanoic ; d) 2-butanol ; e) *cis*-1,2-diclor-ciclopropan ; f) *trans*-1,2-dimetil-ciclopropan.

R

M Care este condiția necesară pentru ca un sistem chimic să rotească planul de polarizare al radiațiilor electromagnetice ?

R

Stabiliți, dintre sistemele chimice prezentate, pe cele care îndeplinesc această condiție.

R

I Sistemele chimice rotesc planul luminii polarizate, în timp ce sistemele chimice nu rotesc acest plan. Știind că sistemele chimice chirale sînt caracterizate de, însă nu au nici un alt element de simetrie, se poate trage concluzia că moleculele de care admit și alte elemente de simetrie decît C_n , nu vor roti planul de polarizare al radiațiilor electromagnetice în timp ce moleculele, dat fiind că nu au alte elemente, de simetrie în afară (eventual) de C_n , vor roti planul de polarizare al radiațiilor electromagnetice.

P₃S În ce mod vor roti planul de polarizare al radiațiilor electromagnetice sistemele chimice indicate în figura 75.

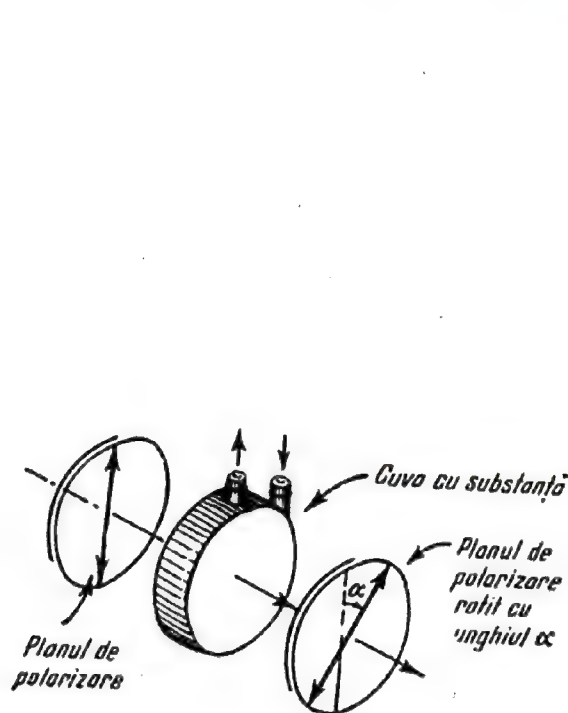


Fig. 74.

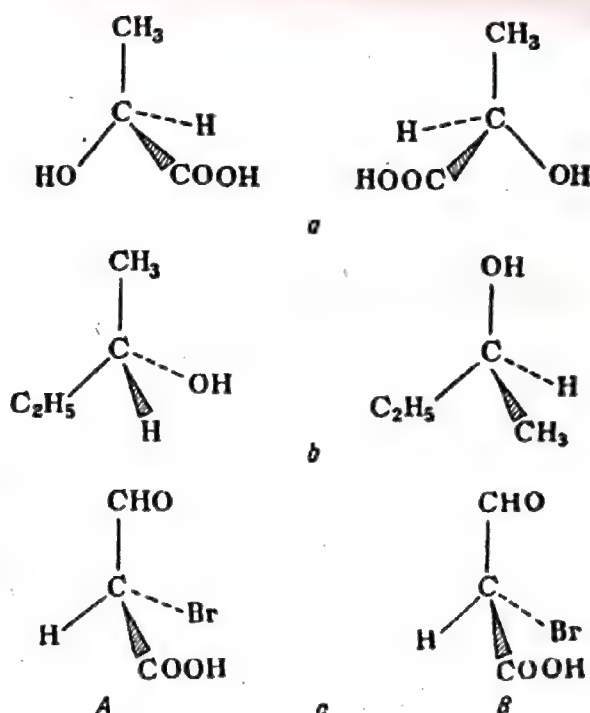


Fig. 75.

Sistemele izomere, ale căror structuri chimice reprezentate prin proiecție într-un plan, nu diferă între ele, se numesc izomeri optici sau enantio-meri.

M Vezi P_2 nivelele **M** și **I**.

I Care dintre perechile de sisteme A și B sînt identice? Dar izomere? Stabiliți natura acestei izomerii. În ce condiții considerați că este posibilă trecerea unui izomer în celălalt: a) prin desfacerea unei legături chimice; b) prin simplă rotire a unor atomi sau grupe de atomi în jurul legăturilor existente în sistem?

R

Cum vor roti enantiomerii planul de polarizare al radiațiilor electro-magnetice: a) cu unghiuri egale în același sens; b) cu unghiuri diferite; c) cu unghiuri egale, dar în sensuri diferite?

R

T₁ Care dintre următoarele sisteme chimice prezintă izomerie optică:

a) *cis*-1,2-diclor-ciclohexan; d) *trans*-1,2-diclor-ciclohexan;

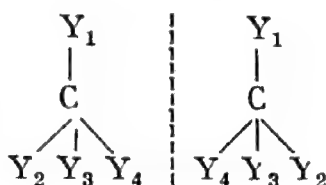
b) *cis*-1,3-diclor-ciclohexan; e) *trans*-1,3-diclor-ciclohexan;

c) *cis*-1,4-diclor-ciclohexan; f) *trans*-1,4-diclor-ciclohexan.

R₁ Singurul sistem asimetric este: $\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{R}_1 \\ \rightarrow \text{R}_2 \\ \searrow \text{R}_3 \end{array}$

R₂ Prezintă izomerie optică sistemele c), d) și f).

R₃ Cei doi izomeri optici cu structura:



(unde Y_1 , Y_2 , Y_3 și Y_4 sînt substituenți diferiți) rotesc planul de polarizare al radiațiilor electromagnetice cu aceeași valoare, dar în sensuri opuse.

Informații suplimentare

Amestecul celor doi izomeri optici în cantitate egală (fie liberi, fie în soluții în care asimetria sistemului nu este perturbată) se comportă ca o substanță optic inactivă, deoarece efectele determinate de sistemele optice izomere conținute se compensează reciproc. Acest amestec se numește *amestec racemic*.

Autoverificare—secvența 63

	P_1	P_2	P_3
timp	25 min	15 min	10 min
S	5	3	2
M	4,5	2	1,5
I	3,5	1	1
N =			
$5 \leq N \leq 10$	Continuați cu secvența 64.		
$0 \leq N < 5$	Reluați secvența 63		

SECVENȚA 64

CARACTERIZAREA SUBSTANȚELOR CHIRALE

Informații :

Rotație moleculară $[\alpha]_M^\lambda$. Pentru o lungime de undă λ a radiațiilor electromagnetice unghiul α de rotație al planului luminii polarizate este direct proporțional cu :

- grosimea stratului de substanță (l) străbătut de fasciculul monocromatic de radiații ;
- densitatea (ρ) a substanței (atunci când aceasta este în stare gazoasă sau lichidă) ;
- concentrația soluției (c), în cazul în care substanța optic activă este dizolvată într-un solvent optic inactiv.

Rezumînd, se pot scrie relațiile :

$\alpha = k \cdot l \cdot \rho$, pentru cazul în care se studiază o substanță pură, în stare gazoasă sau lichidă ;

$\alpha = k' \cdot l \cdot c$, pentru cazul în care se studiază o soluție a substanței optice active într-un solvent optic inactiv (în general c se consideră în g substanță la 100 cm³ soluție). Factorii k și k' sînt caracteristici fiecărei substanțe în parte.

Deoarece α variază în raport cu condițiile experimentale (l , ρ , respectiv c) s-a introdus o nouă mărime, *rotația moleculară* notată prin $[\alpha]_M^\lambda$, mărime caracteristică substanțelor chirale, constantă pentru o lungime de undă λ dată. Rotația moleculară se calculează pe baza valorilor măsurate experimental pentru α , l , ρ și c și se exprimă în $\text{grad} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Substanțele achirale au $[\alpha]_M^\lambda = 0$.

P₁S Determinați, pe baza informațiilor prezentate mai sus, expresia algebrică a rotației moleculare, $[\alpha]_M^\lambda$, în funcție de α , M , l , ρ și respectiv c .

R

M Rezolvarea problemei **P₁** presupune stabilirea unei relații de forma:

$$[\alpha]_M^\lambda = f(M, \alpha, l, \rho)$$

sau :

$$[\alpha]_M^\lambda = f(M, \alpha, l, c)$$

Este foarte important, ca de fiecare dată, în rezolvarea problemelor de chimie, să vă stabiliți criterii de verificare a soluției. O posibilitate generală de verificare este oferită de rezolvarea problemei prin cel puțin două metode diferite.

În acest caz, un criteriu suplimentar este oferit de informațiile prezentate mai sus: mărimea $[\alpha]_M^\lambda$ trebuie să fie constantă pentru un sistem dat, indiferent de valorile pe care le iau α , l și c . Dacă, după ce ați obținut relațiile algebrice explicite ce definesc $[\alpha]_M^\lambda$, demonstrați că această mărime este o constantă, problema este verificată.

I Încercați rezolvarea problemei prin următoarele două metode:

1) Considerînd expresiile generale de tipul:

$$[\alpha]_M^\lambda = \alpha \cdot M \cdot l^x \rho^y$$

$$[\alpha]_M^\lambda = \alpha \cdot M \cdot l^z c^k$$

și înlocuind pe α din relațiile: $\alpha = k \cdot l \cdot \rho$ respectiv $\alpha = k' \cdot l \cdot c$, din condiția ca $[\alpha]_M^\lambda$ să fie constant, se vor determina valorile x , y respectiv z și k .

Principiul metodei este următorul: se propune o expresie generală și apoi se stabilesc exponenții pe baza relațiilor care definesc unghiul de rotație și a condiției ca rotația moleculară să fie constantă.

2) Considerînd expresiile generale de tipul:

$$[\alpha]_M^\lambda = \alpha^x M^y l^z \rho^q$$

sau

$$[\alpha]_M^\lambda = \alpha^{x'} M^{y'} l^{z'} c^{q'}$$

prin înlocuirea fiecărei mărimi din membrul drept cu unitățile prin care se măsoară:

$$\langle \alpha \rangle = \text{grad}$$

$$\langle M \rangle = \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\langle l \rangle = \text{cm}$$

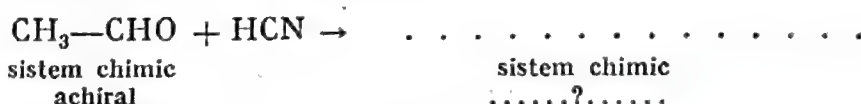
$$\langle \rho \rangle = \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\langle c \rangle = \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

din condiția ca mărimea $[\alpha]_M^\lambda$ să fie măsurată în $\text{grad} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ se vor determina exponenții x, y, z și q respectiv x', y', z' și q' .

Principiul metodei este următorul: se propune o relație generală, iar aceasta se concretizează pe baza dimensiunii mărimilor implicate în această relație. În cazul în care relația propusă nu este corectă, se propune o expresie algebrică de altă formă.

- P₂S** Să se stabilească dacă substanța rezultată în următorul proces chimic prezintă sau nu activitate optică (adică dacă va roti sau nu planul de polarizare al radiațiilor electromagnetice).



- M** Stabiliți în prealabil natura sistemului chimic care se formează în procesul indicat. Ce elemente de simetrie are acest sistem? Dacă sistemul este structural asimetric, considerați că cei doi enantiomeri posibili se vor forma în proporții egale? De ce?

- I** Studiați cu atenție reprezentarea din figura 76.

$$R_1 [\alpha]_M^\lambda = \frac{\alpha M}{l \rho} \text{ pentru substanța pură în stare gazoasă sau lichidă ;}$$

$$[\alpha]_M^\lambda = \frac{\alpha M}{l c} \cdot 100 \text{ pentru o soluție a substanței optic active într-un solvent optic inactiv ; } c = g \text{ substanță la } 100 \text{ cm}^3 \text{ soluție.}$$

R₂ Se obține un amestec de izomeri optic activi în concentrații egale. Cum însă efectele lor sînt egale și de semn contrar, un astfel de amestec nu poate determina o rotație a planului de polarizare al radiațiilor electromagnetice (amestec racemic).

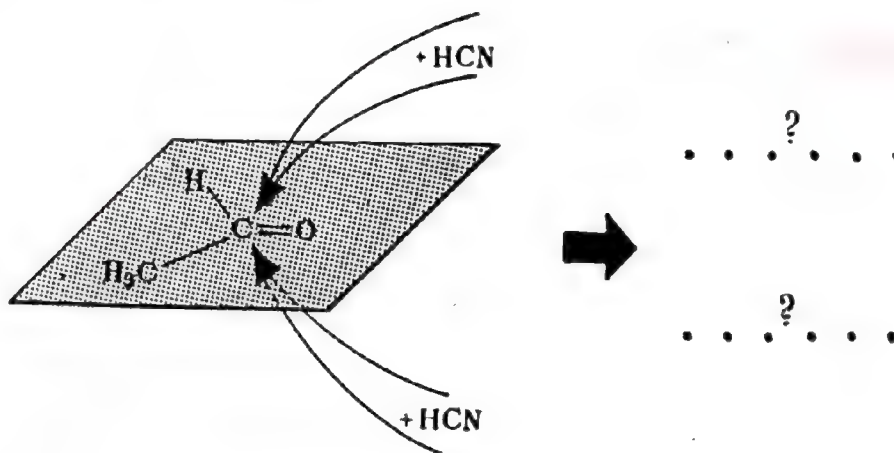


Fig. 76.

Autoverificare—secvența 64

	P_1	P_2
timp	35 min	15 min
S	6	4
M	5	3
I	3	1,5
N =		
$8 \leq N \leq 10$	Continuați cu secvența 65.	
$4 \leq N < 8$	Reluați secvența 64.	
$0 \leq N < 4$	Reluați lucrarea, începînd cu secvența 62.	

SECVENȚA 65

STUDIUL EXPERIMENTAL AL IZOMERIEI OPTICE

Problema propusă în această secvență poate fi preluată practic de cercul de chimie din liceu, sau, în colaborare, de cercurile de chimie și fizică.

Această problemă constituie o formă concretă a integrării lucrărilor practice aplicative din chimie și fizică.

P₁S Știind că suprafețele plane reflectă din radiațiile electromagnetice incidente numai pe cele al căror vector \vec{E} este paralel cu suprafața reflectantă, imaginați un dispozitiv experimental care să permită obținerea unui fascicul de radiații electromagnetice plan polarizate. Cum poate fi adoptat acest dispozitiv pentru a permite studiul substanțelor optice active?

M Analizați problema din două sensuri diferite:

Informații →

← Scop

Ce aplicații practice se pot stabili pentru anumite proprietăți?
Ce dispozitive permit relevarea optimă a proprietății date?

Ce elemente constructive necesită un aparat care să permită evidențierea unei proprietăți date?

I Care este proprietatea indicată a radiațiilor electromagnetice? Ce dispozitive sînt necesare pentru a o pune în evidență? Care dintre acestea sînt mai ușor accesibile și mai eficiente? Ce calități trebuie să îndeplinească suprafața plană utilizată? Cum poate fi pus în evidență faptul că radiațiile electromagnetice reflectate de prima suprafață sînt polarizate? Se poate utiliza pentru aceasta aceeași proprietate indicată în problemă?

Ce elemente constructive suplimentare necesită studiul unei substanțe optic active cu acest dispozitiv? În ce mod determinările pot deveni:
a) mai rapide; b) mai exacte? Se pot îmbunătăți performanțele aparatului? În ce mod? Se poate miniaturiza dispozitivul? În ce condiții? Ce elemente trebuie schimbate, modificate, inversate?

Autoverificare-secvența 65

P_1	S	M	I
timp : 50 min	10	9	8
N = 10 N = 9 N = 8	Continuați cu secvența 66.		
N = 0	Reluați lucrarea, începînd cu secvența 62.		

SECVENȚA 66

CHIRALITATE

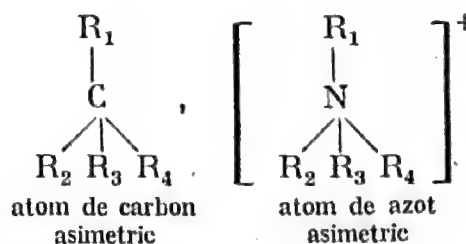
P₁S Să se demonstreze că un sistem chimic chiral, care include n atomi asimetrici, toți aceștia avînd vecinătăți chimice diferite (natura cîmpului de interacție în care este plasat atomul asimetric diferă pentru cei n atomi) are un număr de izomeri optici dați de relația :

$$N = 2^n$$

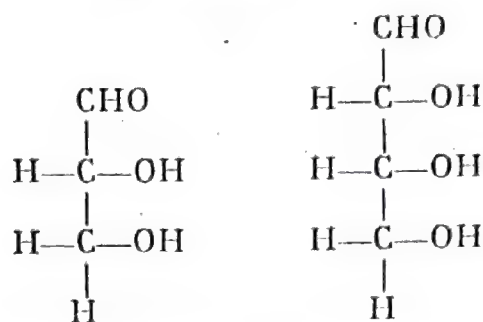
Indicație : conceptul de atom asimetric se referă la asimetria cîmpului de interacție în care este plasat acest atom. Sînt posibile mai multe situații, dintre care frecvent întîlnit în chimia organică este atomul asimetric cu înconjurare tetraedrică :



de exemplu :



M Considerați, pentru simplitate, următoarele sisteme particulare, reprezentate prin formulele structurale plane :



2,3-dihidroxipropanal 2,3,4-trihidroxibutanol

Stabiliți numărul atomilor asimetrici prezenți în aceste sisteme, cât și numărul izomerilor optici existenți. Generalizați problema, folosind metoda inducției matematice complete.

I 2,3-dihidroxipropanalul conține un singur atom de carbon asimetric: C^2 . Fie $[\alpha]_M^\lambda$ valoarea rotației moleculare determinată de interacția radiațiilor electromagnetice plan polarizate, de lungime de undă λ , cu acest sistem. Ce număr de izomeri optici prezintă acest sistem? Prin analogie, vom nota cu $|\alpha_1|$ și $|\alpha_2|$, valorile în modul ale contribuțiilor fiecărui atom de carbon asimetric din 2, 3, 4-trihidroxibutanol la rotația moleculară. Vom obține astfel un tabel de tipul :

Tabelul 31

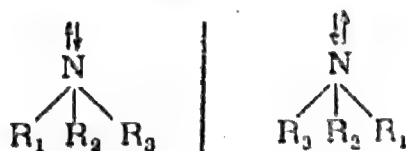
Contribuția atomului asimetric C^2	Contribuția atomului asimetric C^3	$[\alpha]_M^\lambda$
$+\alpha_1$	$+\alpha_2$	$\alpha_1 + \alpha_2$
$+\alpha_1$	$-\alpha_2$	$\alpha_1 - \alpha_2$
$-\alpha_1$	$+\alpha_2$	$-\alpha_1 + \alpha_2$
$-\alpha_1$	$-\alpha_2$	$-\alpha_1 - \alpha_2$

Ce număr de izomeri optici s-au obținut?

Considerând enantiomeri sau antipozii optici, acei izomeri optici ai unui sistem chimic dat, care rotesc planul luminii polarizate cu același număr de grade, dar în sensuri diferite, să se determine care dintre izomerii stabiliți se găsesc în relații de enantiomeri. Scrieți structurile spațiale ale acestor perechi de enantiomeri.

Ce se întâmplă în cazul când $\alpha_1 = \alpha_2$? Puteți da un exemplu de sistem chimic a cărui structură să corespundă acestei situații?

T₁ Cum explicați că următoarele sisteme chimice :



deși asimetrice, nu prezintă izomerie optică ?

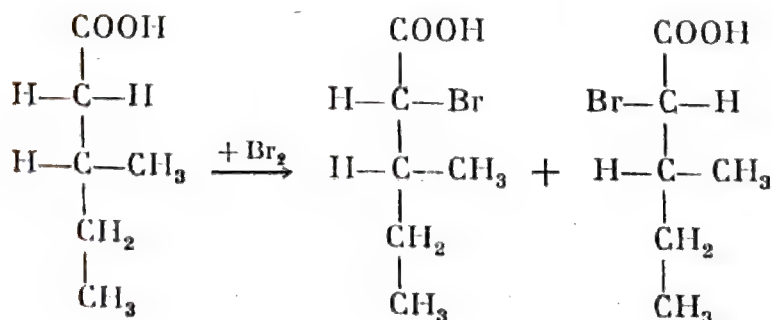
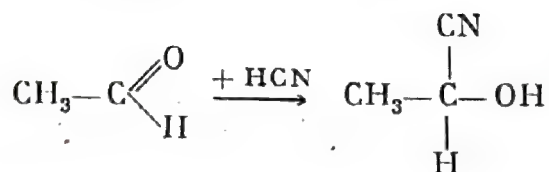
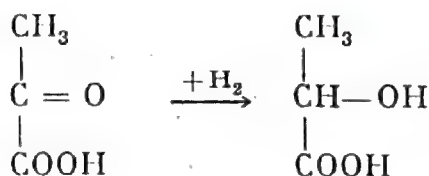
T₂ În ce condiții se pot evidenția proprietăți diferite ale izomerilor optici ?

Autoverificare—secvența 66

P ₁	S	M	I
timp : 50 min	10	8	6
N = 10 N = 8	Continuați cu secvența 67.		
N = 6	Reluați secvența 66.		
N = 0	Reluați secvențele 62, ..., 65 ; reveniți apoi la secvența 66.		

PROBLEME ANTISTEREOTIP 7

- P₁ Indicați cinci metode de a transforma CH₃—CH₂—COOH într-o substanță optic activă.
- P₂ Cum se poate transforma un izomer optic în antipodul său ?
- P₃ Există legături între fenomenul de izomerie și cel de alotropie ?
- P₄ Ce relații există între izomerie și simetrie ?
- P₅ Încercați o sistematizare unitară a izomeriei în chimia organică.
- P₆ Cum vă explicați racemizarea în mediu bazic a acidului tartric optic activ ?
- P₇ Caracterizați din punctul de vedere al activității optice produșii care rezultă din reacțiile :



- P₈** Anumite cristale de cuarț au proprietatea de a roti planul luminii polarizate. Cum explicați dispariția acestei proprietăți pentru alte stări de agregare ?
- P₉** Prin adăugarea acidului cianhidric la aldehida propanoică se obține un compus A care prin hidroliză trece într-un hidroxi-acid B. Propuneți o explicație pentru faptul că nici unul din produsele A și B nu prezintă proprietatea de a roti planul de polarizare al radiațiilor electromagnetice.
- P₁₀** O serie de microorganisme folosesc ca hrană numai unul dintre cei doi izomeri optici ai unei substanțe. Astfel dacă se crește specia de mușgai *Penicillium glaucum* pe un mediu care conține acid tartric racemic (adică un amestec de acid (+) — tartric și acid (—) — tartric), este consumat numai acidul (+) — tartric. Ce aplicație propuneți pentru acest fenomen? Ce studii necesită transpunerea practică a acestei aplicații ?
- P₁₁** Să se stabilească natura activității optice a produsului obținut prin tratarea acidului mezotartric cu anhidridă acetică în raportul molar:
a) 1 : 1 ; b) 1 : 2.

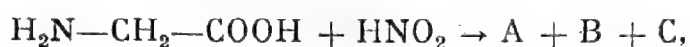
§ VIII DERIVAȚI AI HIDROCARBURILOR CU GRUPĂRI FUNCȚIONALE DIFERITE ÎN ACELAȘI SISTEM CHIMIC

SECVENȚA 67

HIDROXI-ACIZI. METODE DE OBȚINERE

„Cheia care nu este folosită zilnic ruginește“. Dacă doriți să vă dezvoltăți inteligența, creativitatea, exersați zilnic, rezolvînd probleme. Manualul pe care îl parcurgeți vă ajută la aceasta chiar dacă chimia nu vă interesează în mod deosebit.

P₁S Stabiliți produșii care rezultă în următoarea reacție :

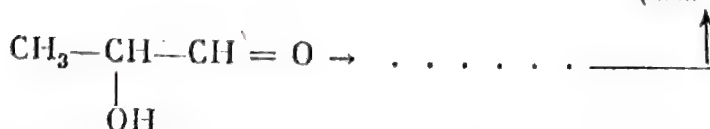
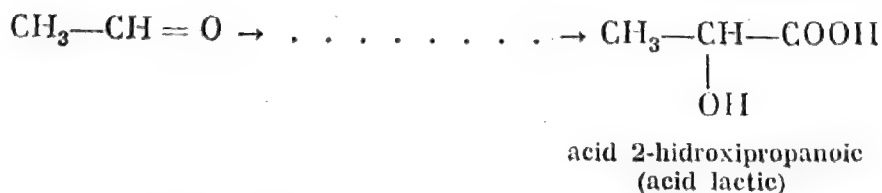


știind că toți coeficienții stoechiometrici ai reacției au valoarea 1 și că raportul maselor moleculare pentru substanțele obținute este: $\text{A} : \text{B} : \text{C} = 38 : 14 : 9$. Analizați, dacă este cazul, procesul redox care are loc.

M Determinați masele moleculare ale substanțelor A, B, C. Știind că acestea nu conțin decît C, O, H și N, și folosind desigur și procesul chimic indicat, să se stabilească formulele lor de structură. Care sînt grupele funcționale distincte care apar în sistemul A ?

I Știind că masa totală a compușilor chimici care se transformă se conservă în timpul procesului, și cunoscînd stoechiometria procesului chimic, să se determine suma maselor moleculare ale sistemelor A, B, C. Cunoscînd și raporturile dintre masele lor moleculare, cum se va calcula masa fiecărui sistem ? Pentru analiza procesului redox revedeți regulile indicate în **P₂I** secvența 46.

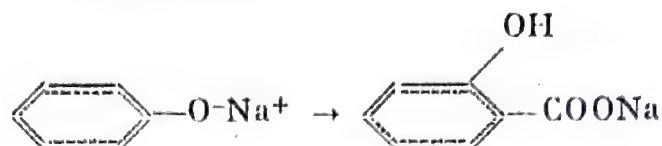
P₂S Determinați principalele etape ale următoarelor transformări :



Ce reactanți sînt necesari și în ce condiții se pot desfășura procesele indicate ?

M, I. Folosiți indicațiile date în secvența 59, P₁M și P₁I.

P₃S Cunoscând că transformarea :

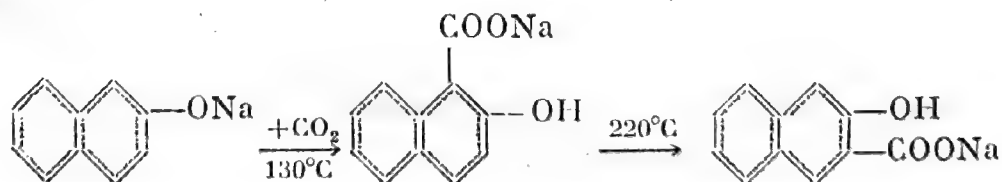
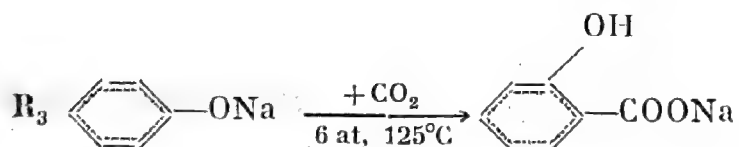
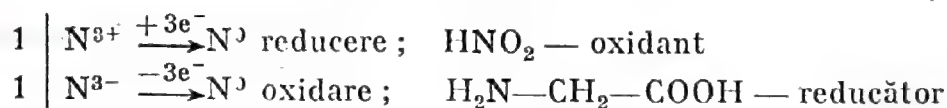
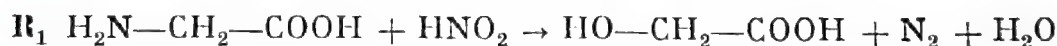


este de forma $A + B = C$, să se stabilească reactantul B, cît și condițiile în care se poate obține acidul *o*-hidroxibenzoic (acidul salicilic) din sarea sa. Puteți stabili o analogie între această sinteză (denumită și sinteză Kolbe-Schmidt), și obținerea acizilor carboxilici din compuși organo-magnezieni? Ce produși se pot obține dacă se aplică sinteza Kolbe-Schmidt β-naftolatului de sodiu?

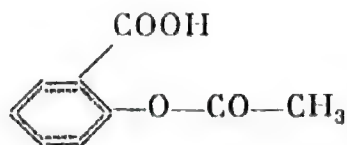
M Se poate observa, prin analiza ecuației date, că deși gruparea fenoxid ($\text{Ar}-\text{O}^-$) este un substituent de ordinul I, în reacție se obține numai derivatul substituit în *orto*. Ce explicație propuneți? Cîți derivați se pot obține prin aplicarea acestei sinteze la β-naftolatul de sodiu?

I Pentru a determina reactantul B este suficient să observați ce atomi în plus există în sistemul C față de A, și să stabiliți din ce sistem chimic pot face parte aceștia. Ce rol are ionul Na^+ în orientarea substituției?

T₁ Prin tratarea acidului salicilic cu anhidridă acetică se obțin substanțele A și B în raportul masic 1 : 0,475. Știind că reacția a fost completă să se determine : a) natura substanțelor A și B ; b) conținutul procentual în acid acetic al anhidridei folosite ; c) cantitățile de substanțe A și B obținute, dacă s-au folosit 2 kg anhidridă acetică impurificată cu CH_3COOH .



R_{T1} Una dintre substanțele obținute din reacție este acidul acetil-salicilic, folosit ca medicament (aspirina):



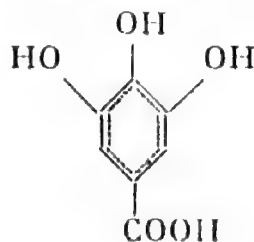
Autoverificare—secvența 67

	P ₁	P ₂	P ₃
timp	15 min	20 min	15 min
S	3,5	4	2,5
M	2,5	3	2
I	1,5	2	1
N =			
7 ≤ N ≤ 10	Continuați cu secvența 68.		
4 ≤ N < 7	Reluați secvența 67.		
0 ≤ N < 4	Stabiliți dificultățile care nu v-au permis rezolvarea problemelor ; continuați apoi cu secvența 68.		

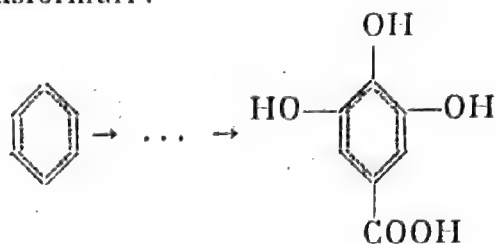
SECVENȚA 68

HIDROXI-ACIZI. PROPRIETĂȚI. REPREZENTANȚI

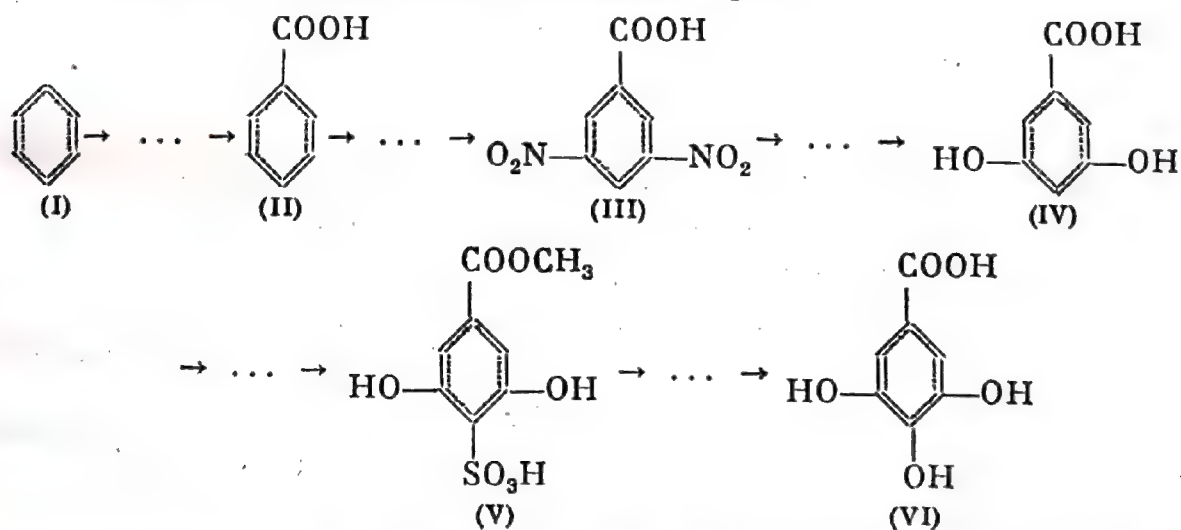
- P₁S** Analizați comparativ structura unui acid-fenol (acidul *o*-hidroxibenzoic cu denumirea uzuală de acid salicilic) și a unui acid-alcool (acidul 2-hidroxi-propanoic cu denumirea uzuală de acid lactic). Scrieți reacțiile de transformare ale celor două substanțe în : *a*) eteri ; *b*) esteri ; *c*) cloruri acide ; *d*) amide. Ce substanțe pot fi utilizate ca solvenți pentru acești hidroxi-acizi ?
- M** Ce deosebiri structurale există între cei doi compuși ? Este utilă clasificarea în acizi-fenoli și în acizi alcooli ? Care dintre cele două substanțe are un caracter acid mai accentuat ?
- I** Pentru stabilirea proprietăților chimice ale hidroxi-acizilor trebuie să analizați cu atenție proprietățile determinate de fiecare grupare funcțională în parte. Aceste sisteme chimice vor fi caracterizate atât de proprietăți ale acizilor carboxilici, cât și de proprietăți ale derivaților hidroxilici. Recapitulați proprietățile celor două clase de compuși și stabiliți eventualele situații noi care pot apărea în cazul hidroxi-acizilor.
- P₂S** Acidul galic, cu structura indicată mai jos :



M Problema P_2S necesită, în esență, stabilirea etapelor intermediare ale următoarei transformări:

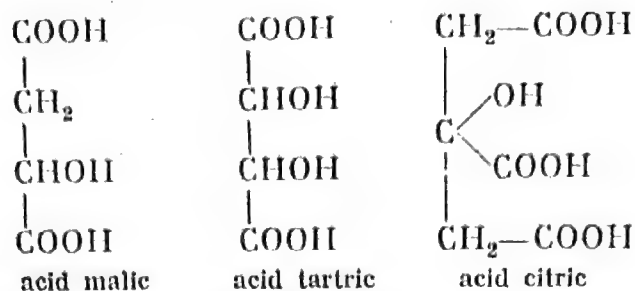

$$\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \dots \rightarrow \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{COOH})_2-\text{OH} \rightarrow \dots \rightarrow \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{COOH})_3-\text{OH}$$

I Completați următoarele transformări, indicând reactanții și produșii secundari de reacție pentru fiecare caz în parte :



265

T₂ În unele fructe se găsesc, în cantități mici, trei hidroxi-acizi mai importanți :



Propuneți cîte o metodă de sinteză pentru fiecare din acești acizi, folosind ca singură sursă de atomi de carbon metanul.

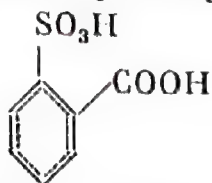
Autoverificare—secvența 68

	P ₁	P ₂
timp	30 min	20 min
S	4	6
M	3	4
I	2,5	2
N =		
7 ≤ N ≤ 10	Continuați cu secvența 69	
4 ≤ N < 7	Reluați secvența 68.	
0 ≤ N < 4	Reluați lucrarea, începînd cu secvența 25.	

SECVENȚA 69

PROBLEME APLICATIVE LA „HIDROXI-ACIZI“

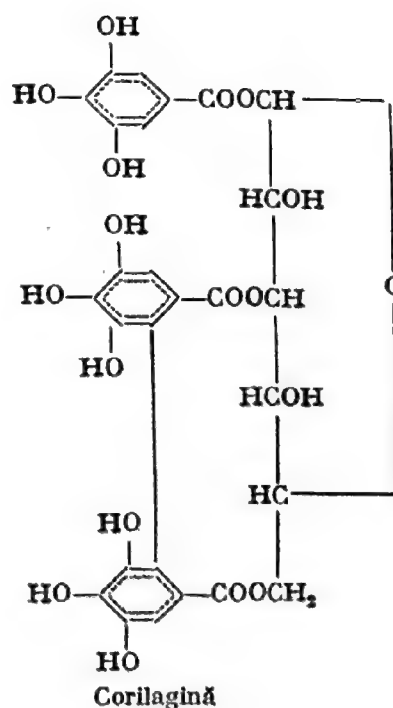
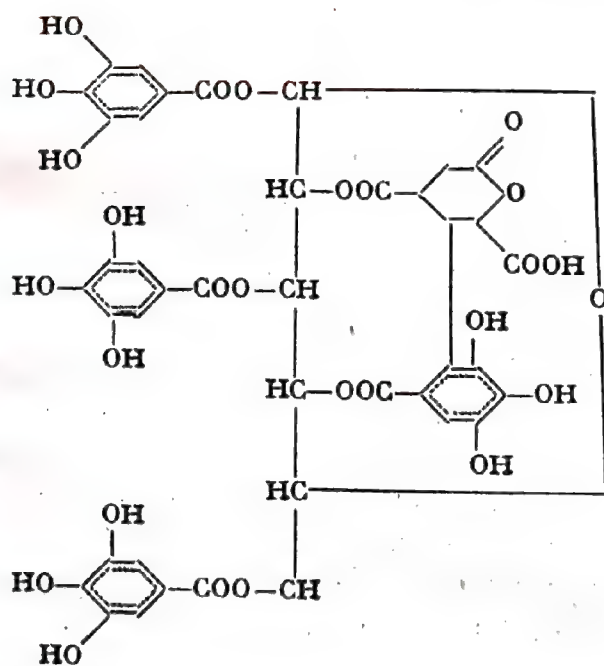
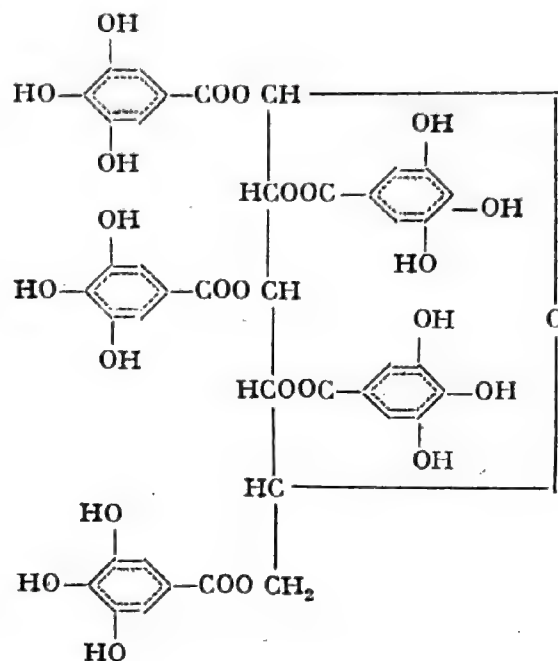
P₁ Se poate obține acidul salicilic prin topirea alcalină a substanței :



Cum se poate sintetiza această substanță din benzen ?

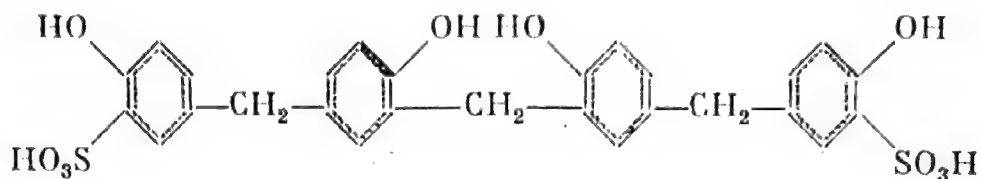
P₂

Taninurile (naturale sau sintetice) sînt substanțe care în soluție apoasă au proprietatea de a transforma pielea crudă (expusă putrezirii prin acțiunea microorganismelor datorită capacității de a se îmbiba cu o cantitate mare de apă) în piele tăbăcită, care nu se mai îmbibă cu apă și are o mare rezistență mecanică. Se dau mai jos formulele chimice a trei taninuri:



Folosind informațiile indicate să se stabilească : a) explicația procesului de tăbăcire a pielii (este acesta un proces chimic, fizic sau chimico-fizic ?); b) formulele structurale plane pentru substanțele rezultate la hidroliza taninurilor indicate.

- P₃** Pe baza informațiilor date în **P₂** și a concluziilor care se pot obține pornind de la acestea, stabiliți ce condiții trebuie să îndeplinească o substanță pentru a fi folosită ca tanin? Credeți că produsul de condensare acidă al fenolului cu formaldehida, reprezentat mai jos, poate servi ca tanin?



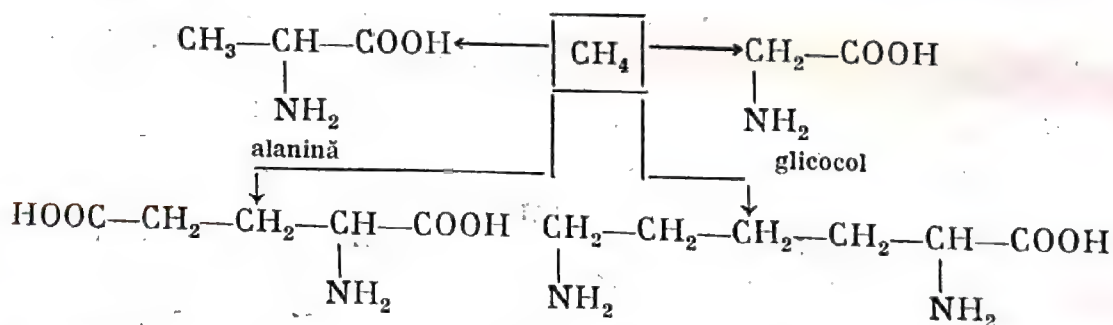
Precizați principalele etape necesare în sinteza acestui produs.

- P₄** Cum vă explicați faptul că sarea de calciu a acidului citric este mai greu solubilă în apă la cald decât la rece; ea se precipită la fierberea soluției și se redizolvă la răcire.
- P₅** Reprezentați schematic structura și proprietățile hidroxi-acizilor.

SECVENȚA 70

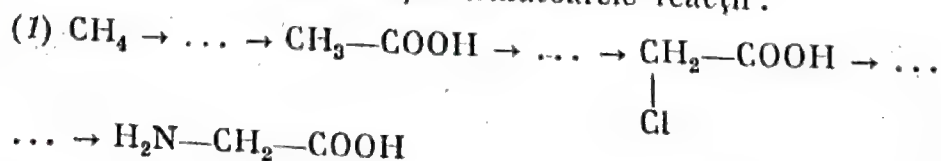
AMINO-ACIZI. SINTEZĂ

- P_{1S}** Stabiliți succesiunea reacțiilor prin care se pot realiza următoarele transformări:



- M** Recapitulați metodele de sinteză ale aminelor și ale derivaților carboxilici. Folosind aceste metode, determinați câteva sisteme chimice din care se pot obține fiecare dintre amino-acizii indicați în problemă. Repetați procedeul pentru noua serie de compuși. Stabiliți în același timp sistemele chimice în care se poate transforma metanul. Procedând în acest mod veți putea stabili o succesiune de transformări care să corespundă problemei indicate.

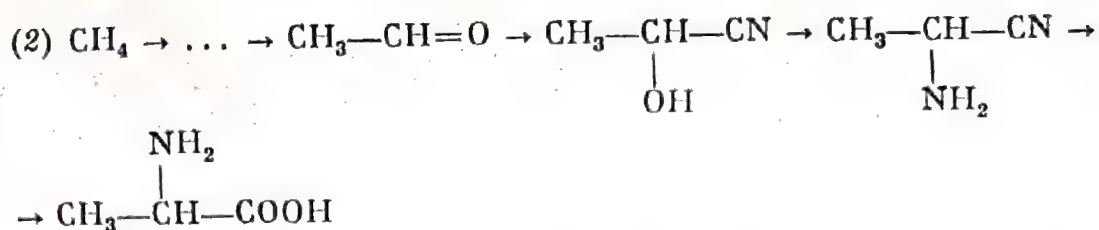
- I** Să se examineze cu atenție următoarele reacții:



PRINCIPALII AMINO-ACIZI OBTINUȚI PRIN HIDROLIZA PROTEINELOR

Formula structurală	Simbolul biochimic	Denumirile științifice și uzuale	Numărul de izomeri optici
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Gli	Acid amino-acetic (glicocol sau glicină)	...
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Ala	Acid α -aminopropanoic (alanină)	...
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \text{ NH}_2 \end{array}$	Val	Acid α -aminoizovalerianic (valină)	...
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Leu	Acid α -aminoizocapronic (leucină)	...
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Ileu	Acid β -metil- α -aminovalerianic (izoleucină)	...
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Fen	Acid β -fenil- α -aminopropanoic (fenilalanină)	...
$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Asp	Acid aminosuccinic (acid asparagic sau acid aspartic)	...
$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Glu	Acid α -aminoglutaric (acid glutamic)	...
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{NH}_2 \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Orn	Acid α, δ -diaminovalerianic (ornitină)	...
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{NH}_2 \quad \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Lis	Acid α, ϵ -diaminocapronic (lisină)	...
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{NH}_2 \text{ OH} \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Hlis	Acid δ -hidroxi- α, ϵ -diaminocapronic (hidroxilisină)	...
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \text{ NH}_2 \end{array}$	Ser	Hidroxi-alanină (serină)	...

Formula structurală	Simbolul biochimic	Denumirile științifice și uzuale	Numărul de izomeri optici
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{HC} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Tre	Acid β -hidroxi- α -amino-butiric (treonină)	...
$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ $ $ NH_2	Tir	<i>p</i> -hidroxi-fenilalanină (tirosină)	...
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{SH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Cis	Cisteină	...
$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{NH}_2 \quad \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Cis-Cis	Acid di- α -amino- β -tio-propanoic (cistină)	...
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Met	Acid α -amino- γ -metil tiobutiric (metionină)	...
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}-\text{COOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Pro	Acid pirolidin- α -carboxilic (prolină)	...
$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{HC}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}-\text{COOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$	Hpro	Acid β -hidroxipirolidin α -carboxilic (hidroxiprolină)	...
$\begin{array}{c} \text{N}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$	His	Histidină sau imidazolilalanină	...
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH} \end{array}$	Tri	Indolilalanină (triptofan)	...



Completați aceste transformări; folosind pe lângă reacțiile studiate în secvențele anterioare și aceste exemple, să se indice succesiunea transformărilor necesare pentru a realiza celelalte două sinteze.

T₁ Cum pot fi sintetizați glicocolul și alanina, utilizând ca materii prime: CaCO_3 , H_2O , NaCl și aer?

T₂ În sistemele chimice organice în care nu apar decât atomi de carbon asimetrici cu vecinătăți chimice diferite, numărul de izomeri optici se determină cu formula:

$$N = 2^n$$

n fiind numărul atomilor de carbon asimetrici.

Ce număr de izomeri optici vor prezenta fiecare dintre amino-acizii naturali indicați în tabelul 32. Proteinele întâlnite în organismele vii conduc prin hidroliză la 21 de amino-acizi mai importanți.

Autoverificare — secvența 50

P₁	S	M	I
timp 50 min	10	6	3
N = 10	Continuați cu secvența 71.		
N = 6 sau 3	Repetati principalele reacții caracteristice claselor de sisteme chimice studiate anterior; treceți apoi la secvența 72.		
N = 0	Reluați lucrarea începând cu secvența 13.		

SECVENȚA 71

AMINO-ACIZI. PROPRIETĂȚI

- P₁S** Analizați și discutați structura unui α -amino-acid. Stabiliți pe această bază cum se va comporta acest amino-acid: a) în soluție apoasă (va disocia? în ce mod?); b) dacă este tratat cu o soluție apoasă de NaOH ; c) dacă este tratat cu o soluție apoasă de HCl ?
- M** Aplicând teoria protolitică a lui Brönsted, să se determine natura echilibrului chimice de tip acid-bază care se pot stabili în cazurile indicate.

I Știind că gruparea funcțională $-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ conferă sistemelor chimice din care face parte caracter bazic, iar gruparea funcțională $-\text{COOH}$ conferă acestora caracter acid, discutați interacțiunile care se vor stabili în cele trei cazuri date în P_1S .

P₂S Pornind de la informațiile obținute în problema anterioară se poate stabili cu ușurință că atunci când se adaugă în soluția unui amino-acid o bază sau un acid tare, pH -ul soluției variază foarte puțin (bineînțeleles fără ca acidul sau baza adăugată să fie în exces). Aceste tipuri de soluții se numesc *soluții tampon*. Stabiliți cauzele acestei comportări și determinați două alte soluții care să fie utilizate ca soluții tampon.

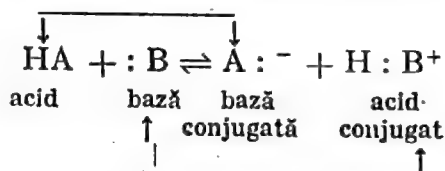
M Sintetizând problema P_2S , rezultă că o soluție tampon are următoarele proprietăți:

(1) soluție tampon + acid tare \rightarrow acid slab +

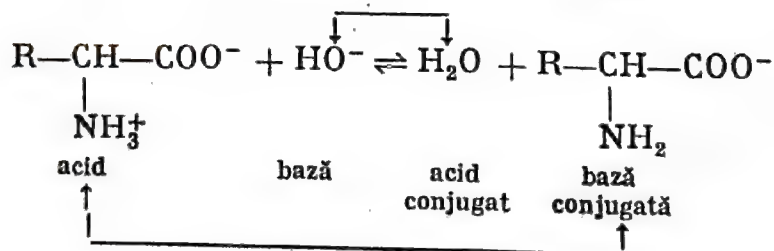
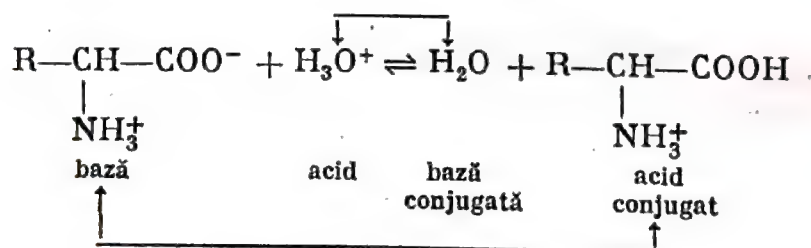
(2) soluție tampon + bază tare \rightarrow bază slabă +

Scrieți o ecuație generală a unui proces acid-bază de tip Brönsted. Identificați sistemele implicate în acest proces cu sistemele care iau parte la transformările (1) și (2). Pornind de aici propuneți un amestec de substanțe care să se comporte ca soluție tampon.

I Un proces acid-bază de tip protolitic poate fi scris sub forma:



Scriind procesele chimice care au loc în soluția apoasă a unui amino-acid la tratarea cu o bază sau cu un acid:



rezultă că o soluție tampon este caracterizată de prezența unei perechi de sisteme acid-bază, aflate în echilibru (în cazul special al amino-acizilor caracterul acid sau bazic este determinat de grupările inserate într-un singur sistem). Considerind exemplul particular al acidului acetic, stabiliți cuplul de sisteme acid-bază conjugată al acestuia în soluție apoasă și determinați ce substanțe trebuie amestecate pentru a se stabili în soluție acest echilibru?

T₁ Să se determine minimum cinci solvenți ai amino-acizilor.

T₂ Stabiliți starea de agregare a amino-acizilor. Ce interacții se pot stabili între aceste sisteme chimice?

R₂ a) $\text{CH}_3\text{—COOH} + \text{CH}_3\text{—COO}^-\text{Na}^+$; b) $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+\text{Cl}^-$.

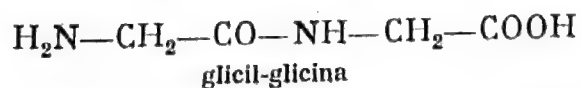
Autoverificare — secvența 71

	P ₁	P ₂
timp	20 min	30 min
S	4	6
M	3	4
I	1	2
N =		
$7 \leq N \leq 10$	Continuați cu secvența 72.	
$3 \leq N < 7$	Reluați secvența 71.	
$0 \leq N < 3$	Reluați lucrarea începând cu secvența 40.	

SECVENȚA 72

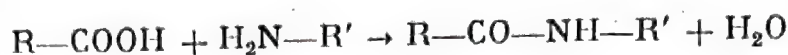
PEPTIDE

P₁S Peptidele sînt sisteme chimice cu structură amidică, rezultate dintr-un număr mic de amino-acizi identici sau diferiți, prin eliminare de apă între grupările funcționale: —NH_2 și —COOH , de exemplu:

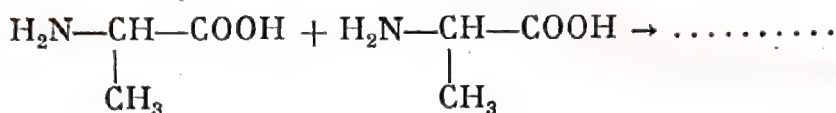
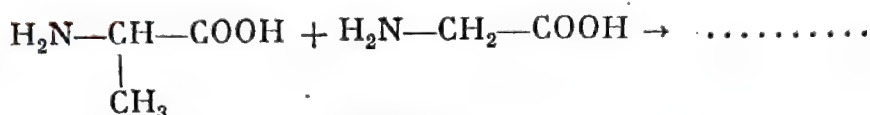
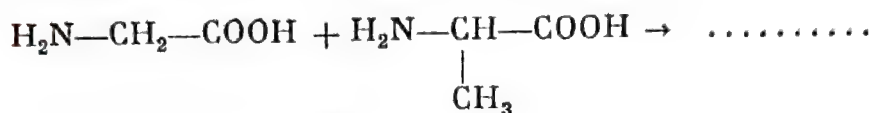
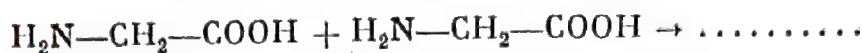


Sistemele formate dintr-un număr mai mare de amino-acizi se numesc polipeptide. Cîte dipeptide se pot obține folosind ca amino-acizi glicocolul și alanina? Scrieți ecuațiile chimice ale proceselor care au loc și, prin analogie cu exemplul indicat, denumirile dipeptidelor formate.

- M** Scrieți reacția dintre un acid carboxilic și o amină, cu eliminare de apă. Cum se pot aplica reacțiile de acest tip în problema P₁S?
- I** Să se observe modul în care are loc eliminarea de apă în următorul proces:



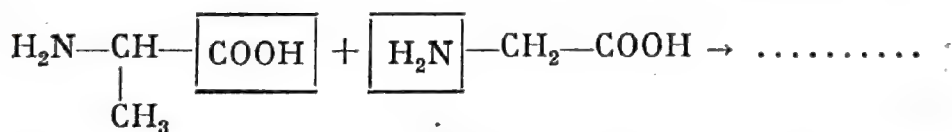
Scrieți formulele structurale ale glicocolului și alaninei. Completați apoi următoarele procese chimice:



Ce deosebiri există între dipeptidele obținute? Există între aceste dipeptide sisteme izomere?

- P₂S** Presupunând că ați amestecat glicocol cu alanină și ați adus amestecul în condițiile care să permită reacția (temperatură, catalizatori etc.), se va obține un amestec de patru dipeptide și desigur cantități mici de tripeptide, tetrapeptide etc. Cum puteți interveni pentru a orienta evoluția proceselor chimice astfel încât să se obțină o singură dipeptidă: alanil-glicina.

- M** Pentru ca să obținem din acest proces alanil-glicina este necesar ca să poată reacționa numai grupările funcționale indicate mai jos:



Prin ce metode pot fi blocate celelalte grupări, astfel încât acestea să nu poată interacționa, și totodată să fie posibilă deblocarea lor după sinteza derivatului dipeptidic.

- I** Scrieți reacțiile proceselor chimice necesare în sinteza alanil-glicinei, dacă se blochează gruparea $-NH_2$ din alanină cu CH_3-COCl iar gruparea $-COOH$ din glicocol cu CH_3-OH .

T₁ Care este succesiunea proceselor chimice necesare în sinteza oxitocinei? Oxitocina este un hormon secretat în lobul posterior al glandei hipo-



T₂ Discutați structura și dispoziția spațială a atomilor componenți din subsistemul peptidic: —CO—NH—.

Autoverificare—secvența 72

275

PROTEINE. DEFINIȚIE. STRUCTURĂ. PROPRIETĂȚI

Informații

Sistemele chimice macromoleculare care conțin legături peptidice (—CO—NH—) între aminoacizi identici sau diferiți se numesc proteine (cheratina, collagenul, hemoglobina, anticorpii, enzimele, nucleoproteidele).

Prin hidroliză în cataliză acidă, bazică sau enzimatică se obține un amestec mai mult sau mai puțin complex format din aminoacizii indicați în tabelul 32. Foarte rar se întâlnesc la hidroliza proteinelor și alți aminoacizi.

P₁S Știind că în compoziția proteinelor se întâlnesc numai cei 21 de aminoacizi, cum explicați imensa diversitate a acestor sisteme chimice? Ce deosebiri există între cele trei procese de hidroliză prezentate? Prin care dintre aceste metode credeți că va fi posibilă o hidroliză specifică, adică o hidroliză în care să fie atacată o singură legătură peptidică din macrosistem?

Ce rol au proteinele în organismele vii?

R

M De fiecare dată când trebuie să rezolvați o problemă cu mai multe întrebări, nu vă alarmați, considerând că problema este foarte complexă. Citiți cu atenție textul problemei; recitiți problema și opriți-vă la prima întrebare (în alte cazuri la acea întrebare care poate fi soluționată mai ușor). Dacă ați stabilit soluția, recitiți problema, pentru a păstra o imagine de ansamblu asupra acesteia și pentru a nu scăpa unele amănunte. Rezolvați apoi următoarea etapă a problemei.

Pentru a rezolva cu succes orice problemă, nu este cazul să faceți la început aprecieri de valoare de tipul: „problema este grea” sau „problema este ușoară”. În primul caz vă inhibați singuri; în al doilea caz este posibil să greșiți, deoarece veți neglija unele amănunte, aparent „fără importanță”.

I Pentru a explica diversitatea proteinelor, revedeți problema **P₁** din secvența anterioară. Stabiliți, pe baza informațiilor date, rolul pe care îl au diversele proteine specifice (proteine fibroase, proteinele din sânge etc.) în organismele vii.

Informații

Caracterul complex al structurii proteinelor poate fi reliefat prin următoarele nivele structurale, caracteristice acestor macrosisteme:

A. Structura primară a proteinelor se referă la numărul, natura și succesiunea aminoacizilor în catena polipeptidică.

De exemplu, structura primară a insulinei de bovine, stabilită de F. Sanger în 1952 și obținută prin sinteză din aminoacizi (de către Katsoyannis în 1963, Zahn în 1963 și un colectiv din R.P.Chineză în 1965) este cea de pe pagina 278.

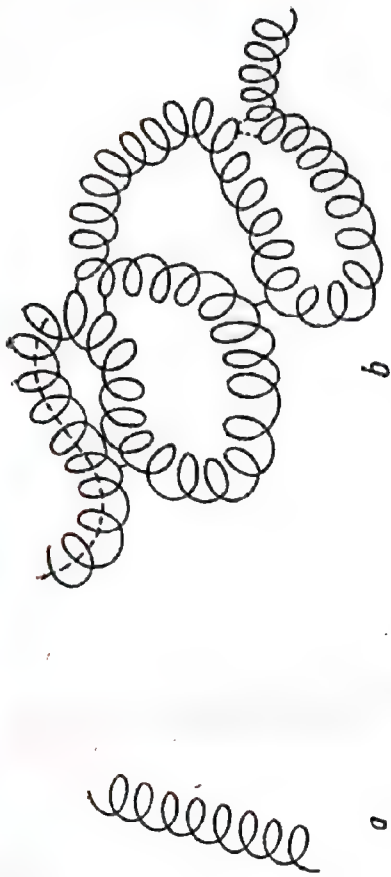


Fig. 78. Structura secundară (a) și structura terțiară (b).

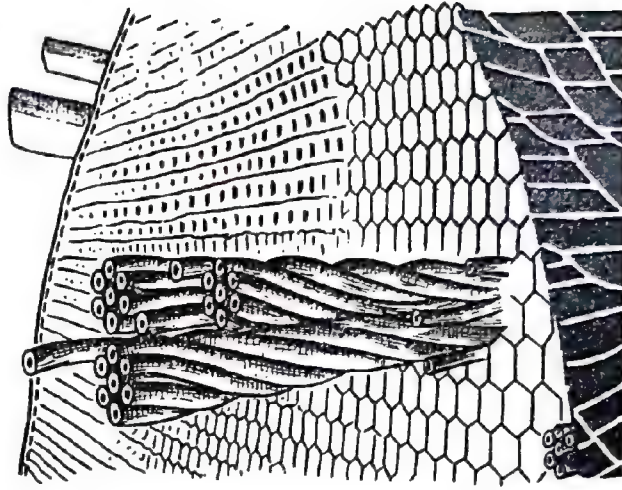


Fig. 79. Structură cuaternară a proteinelor găsite în păr.

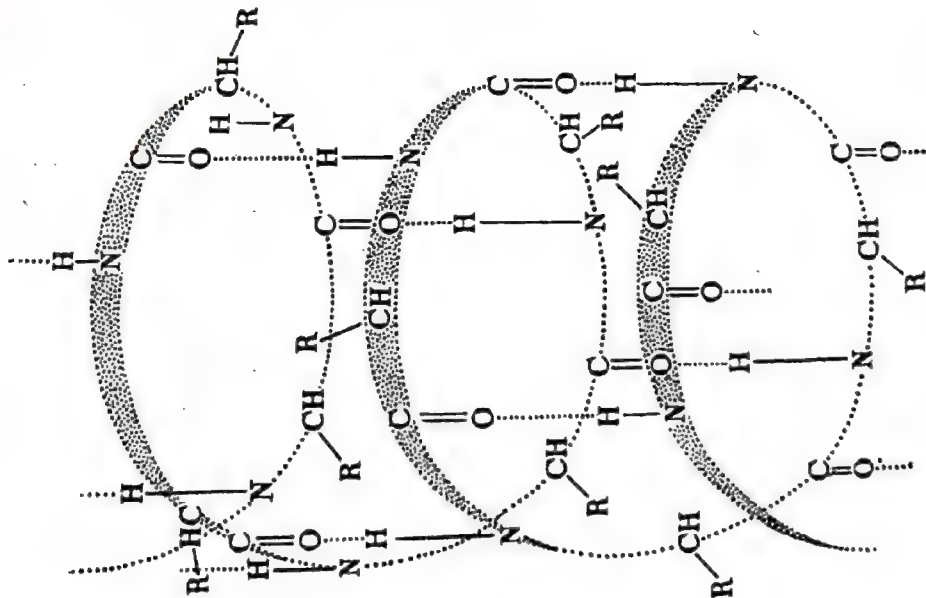
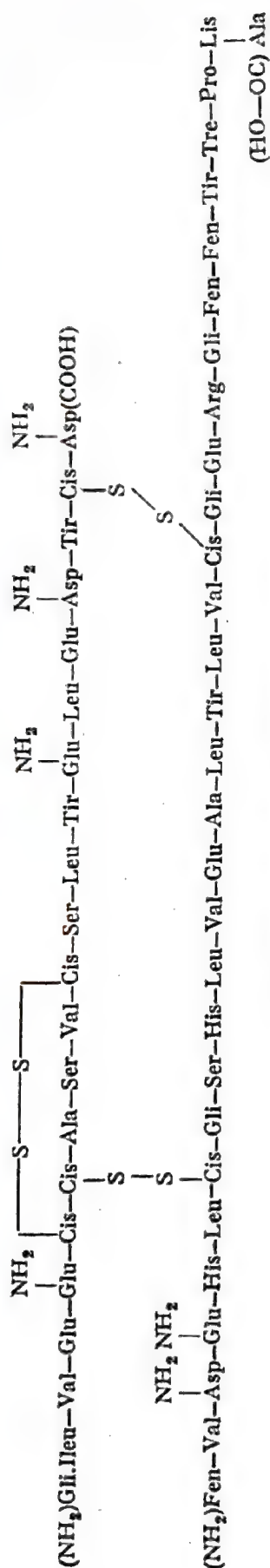


Fig. 77. Structură secundară a unui macro sistem proteic



Structura primară a insulinei de bovine

B. Structura secundară se referă la dispoziția spațială a secvenței de aminoacizi într-o catenă polipeptidică, la interacțiunile care se stabilesc între diversele grupări apropiate de pe aceeași catenă (v. fig. 77). De exemplu keratina (proteină fibroasă din păr, pene etc.) se întâlnește sub trei forme: α -keratină (keratina normală), β -keratină obținută din α -keratină prin tratarea cu apă caldă și supunerea ulterioară la tracțiuni) și keratina amorfă.

C. Structura terțiară se referă la dispoziția spațială de ansamblu a catenei polipeptidice, la interacțiunile care se stabilesc între diverse grupări (sub-sisteme) îndepărtate între ele, de pe aceeași catenă (v. fig. 78).

D. Structura cuaternară se referă la interacțiunile intersistemice dintre macromoleculele proteice (fig. 79). Natura interacțiilor este aceeași cu interacțiunile care determină structura terțiară, cu singura deosebire că sînt unite catene α -polipeptidice diferite. Astfel hemoglobina A(HB—A) a omului normal (pigmentul respirator din sînge), este formată din patru catene polipeptidice identice două câte două, numite catene α și β . Fiecare catenă polipeptidică este legată de o moleculă de hem care poate fi separat de subsistemul proteic cu acizi diluați.

E. Structura pentenară se referă la dispoziția spațiotemporală a unui ansamblu de macrosisteme cuaternare. Acest nivel structural caracterizează însă cele mai simple sisteme biologice și anume virusurile, care se comportă în unele privințe ca proteine, în altele ca ființe. Masele moleculare ale virusurilor variază în limite foarte largi: de la 400 000 (virusul febrei aftoase) și 4,3 milioane (virusul febrei galbene), la 300 milioane (bacteriofagi).

P₂S Să se stabilească natura interacțiilor care pot determina fiecare dintre nivelele structurale prezentate mai sus.

R

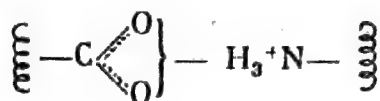
M Recapitulați tipurile de interacții întilnite în secvențele anterioare.

Revedeți pentru aceasta și secvența 5. Care dintre aceste interacții se vor referi la fiecare din nivelele structurale ale proteinelor?

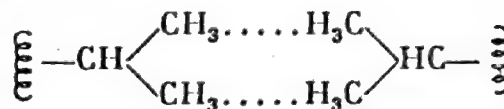
R

I Stabiliți care dintre tipurile de interacții prezentate mai jos, vor explica nivelele structurale indicate în informațiile date mai sus :

- a) — legături chimice peptidice ($-\text{CO}-\text{NH}-$)
- b) — legături de hidrogen $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}$
- c) — legături de hidrogen $\text{O}-\text{H} \dots \text{N}$
- d) — legături de hidrogen $\text{O} \dots \text{H}-\text{N}$
- e) — interacții ion-ion

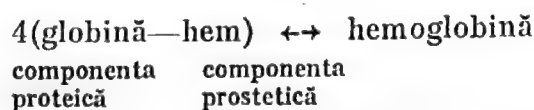


f) — interacții de dispersie

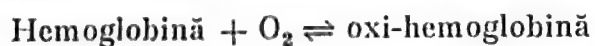


g) — legături chimice bisulfite $\left(-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2- \right)$

T₁ Funcția respiratorie a organismului este realizată de hemoglobina din sânge, formată din patru catene polipeptidice, alcătuite la rândul lor din două părți :



Hemul (fig. 80), activat de globină, fixează reversibil oxigenul din aer, la o presiune parțială ridicată a acestuia și îl cedează în țesuturi unde concentrația în oxigen este mică :



Știind că hemoglobina poate interacționa în mod similar cu CO, să se explice toxicitatea acestuia și să se propună o modalitate de intervenție în cazurile de intoxicație cu acest compus.

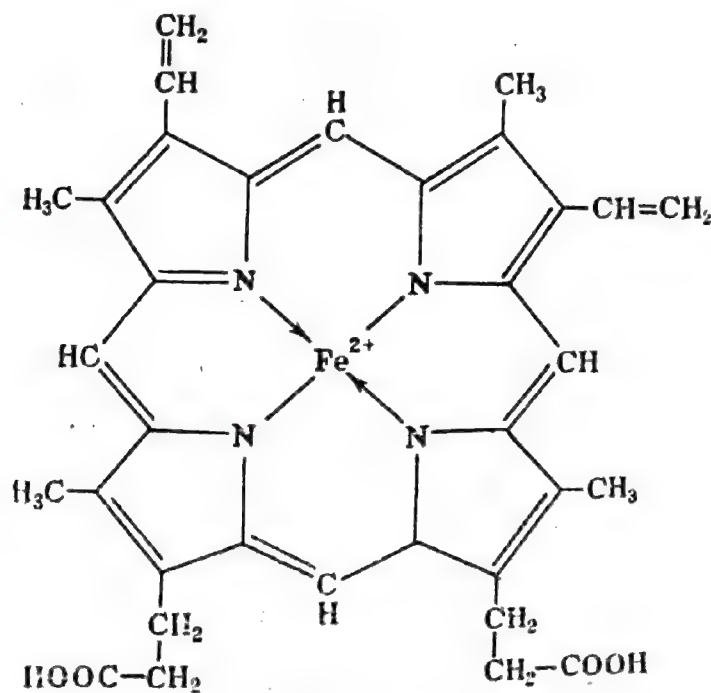


Fig. 80. Hemul.

T₂ Știind că keratina conține 11—12% cistină, să se explice insolubilitatea acesteia în diferiți solvenți. (Indicație : comparați acest macrosistem cu cauciucul vulcanizat).

R₁ O hidroliză specifică se poate realiza pe cale enzimatică.

R₂ Structurile A, ..., E sînt determinate de următoarele tipuri de interacții (v. și **P₂I**): A : a); B : b), c), d); C : b), c), d), e), f), g); pentru cazurile D și E aceeași soluție ca în cazul C.

R_{T1} Intoxicatul este dus în aer curat ; se efectuează respirație artificială.

R_{T2} Datorită legăturilor prin punți bisulfite : —S—S—.

Autoverificare—secvența 73

	P ₁	P ₂
timp	15 min	35 min
S	3	7
M	2	5
I	1	3
N =		
7 ≤ N ≤ 10	Continuați cu secvența 74.	
4 ≤ N < 7	Reluați secvența 73.	
0 ≤ N < 4	Reluați secvența 5 și reveniți apoi la 73.	

SECVENȚA 74

PROTEINE. DETERMINAREA STRUCTURII PRIMARE

P₁S Una dintre principalele metode utilizate pentru separarea și identificarea aminoacizilor obținuți prin hidroliza unei proteine este metoda cromatografică, prezentată pentru cîteva variante utilizate, în figura 81. Să se stabilească din această descriere, principiul care stă la baza separării cromatografice. Folosind ca punct de plecare acest principiu, să se determine cîteva caracteristici structurale necesare ale adsorbantului și ale solventului utilizat. Indicați în ce mod veți proceda practic dacă trebuie să separați un amestec de aminoacizi. Cum puteți identifica aminoacizii separați ?

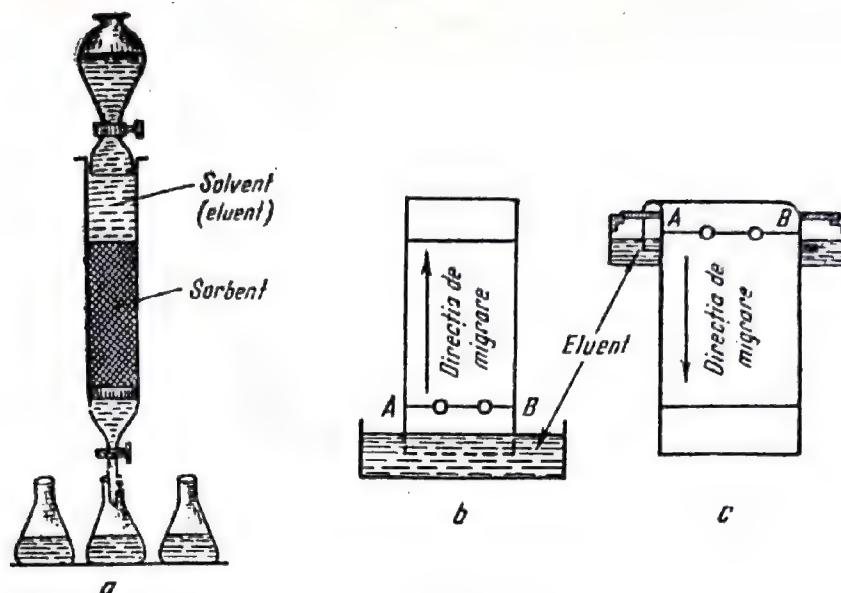


Fig. 81. Separarea cromatografică :

a - Cromatografie pe coloană. Amestecul de aminoacizi, într-un solvent adecvat, este trecut prin coloană, unde aminoacizii sînt reținuți de un material absorbant (denumit și sorbent). La adăugarea unui eluent aminoacizii migrează cu viteze diferite în coloană, deci pot fi culese diferite fracțiuni care să conțină un singur aminoacid; b - cromatografie ascendentă pe hîrtie; c - cromatografie descendentă pe hîrtie. Aminoacizii pipetați pe linia de start AB vor migra sub acțiunea eluentului cu viteze diferite, separîndu-se.

M Ce condiții structurale trebuie să îndeplinească adsorbantul pentru a fixa pe suprafața sa moleculele de aminoacizi. Atenție ! Noțiunea de adsorbant nu este similară cu cea de absorbant.

Ce condiții structurale trebuie să îndeplinească solventul ? Cum explicați viteza de migrare diferită a moleculelor de aminoacizi ?

I Care dintre următoarele metode de identificare a aminoacizilor, în cromatografia pe hîrtie, este mai accesibilă :

- identificarea prin reacții chimice specifice ;
- identificarea prin metode fizice ;
- identificarea prin separarea simultană a aminoacizilor dintr-un amestec de referință (etalon).

În ce mod poate fi adaptată fiecare dintre aceste metode pentru identificarea aminoacizilor separați prin cromatografia pe coloană ?

Verificați dacă principiul stabilit pentru separarea cromatografică este identic cu principiul stabilit în secvența 11.

T₁ Care dintre coloanele cromatografice prezentate în figura 82 este mai bună și de ce ?

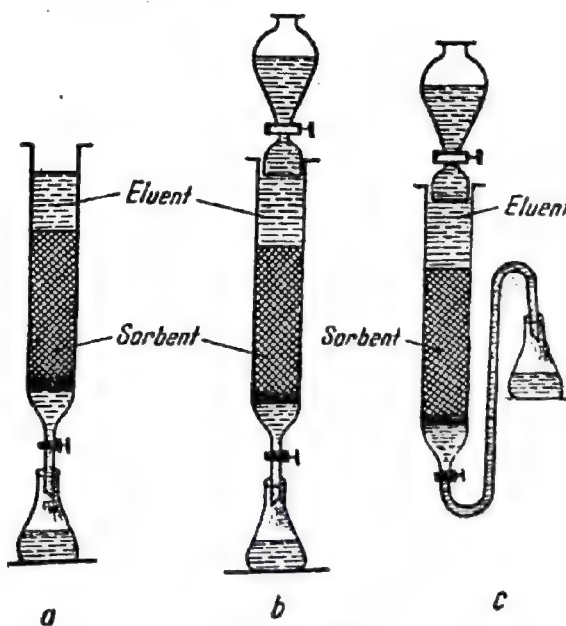


Fig. 82.

R₁ Principiul care stă la baza separării cromatografice: capacitatea diferită a sistemelor chimice ce alcătuiesc amestecul de separat de a interacționa cu adsorbantul utilizat.

Autoverificare—secvența 74

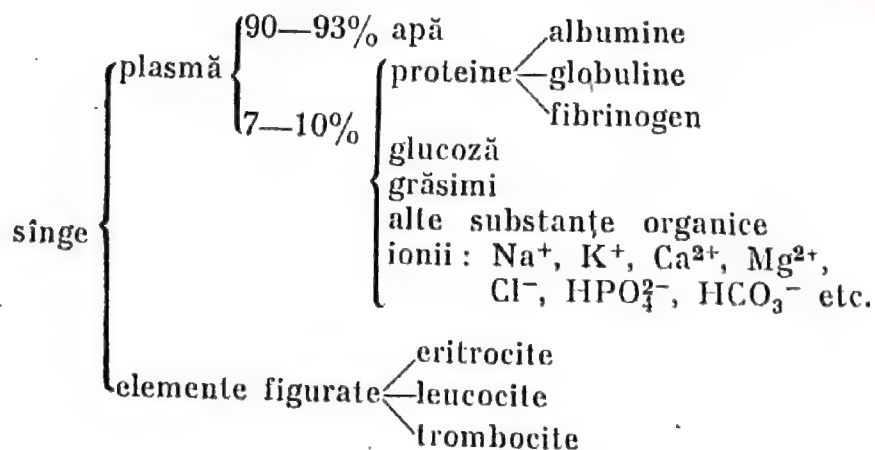
P ₁	S	M	I
timp : 30 min	10	7	4
N = 10 N = 7	Continuați cu secvența 75.		
N = 4	Reluați secvența 74.		
N = 0	Reluați secvența 73.		

SECVENȚA 75

PROBLEME APLICATIVE LA „AMINO-ACIZI. PROTEINE”

Chimia este o știință de o complexitate deosebită, cu numeroase aspecte încă necunoscute. Pentru rezolvarea problemelor pe care le ridică viața, evoluția societății umane în ansamblul ei, este necesară o dezvoltare rapidă a chimiei, a industriei chimice. Aceasta presupune însă imaginație creatoare, inteligență, pasiune și muncă asiduă. Dacă vă interesează problemele pe care le ridică chimia ca știință sau industria chimică (unele dintre ele adevărate probleme ale contemporaneității), atunci, pe baza unei pregătiri temeinice, puteți încerca soluționarea lor.

P₁ Dintre cunoștințele de anatomie și fiziologie umană reamintiți-vă funcțiile sîngelui în organism. Pînă în prezent nu s-a găsit nici un înlocuitor al sîngelui; se studiază doar diverși înlocuitori pentru plasmă. Știind că acesta are compoziția indicată mai jos :



stabiliți care sînt etapele ce trebuie parcurse pentru stabilirea unui înlocuitor al singelui (realizarea singelui artificial)? Considerați că este posibilă această realizare?

P₂ Proteinele precipită din soluțiile lor apoase sub acțiunea unor factori chimici, fizici sau chimico-fizici, de exemplu:

a) cu soluții ale sărurilor unor metale alcaline și alcalino-pămîntoase:

NaCl, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl , Na_2SO_4 , MgSO_4 ;

b) cu solvenți organici: alcool, eter;

c) cu acizi minerali sau organici în soluții apoase: HNO_3 , HClO_4 etc.;

g) prin încălzire.

Explicați această comportare a proteinelor și stabiliți minimum trei aplicații practice ale acestora.

P₃ Poate fi utilizată diferența dintre masa moleculară a aminoacizilor la separarea acestora?

P₄ De o deosebită importanță se bucură în ultimii ani studiul proceselor chimice care au loc în apă și în soluțiile apoase ale unor substanțe organice în urma iradierii, înțelegînd prin aceasta transformările chimice provocate prin interacția între aceste soluții și particulele cu sarcină (electroni, protoni, deuteroni, particule α etc.) sau radiații electromagnetice. Stabiliți natura acestor interacții (natura sistemelor între care se stabilesc, intensitatea și consecințele lor).

P₅ Produșii rezultați în urma iradierii apei sînt: $\text{HO}\cdot$, $\text{H}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, H_2 , H_2O_2 , electronul hidratat e_{aq}^- . Propuneți un mecanism posibil prin care să evidențiați procesele chimice ce conduc la aceste sisteme instabile. Știind că toate interacțiile care au loc în organismul uman au drept mediu de reacție apa, să se discute pe această bază influența radiațiilor asupra organismului.

P₆ Proteinele introduse în organism odată cu alimentele suferă sub influența unei enzime din suc gastric (pepsina) o hidroliză parțială la peptide, care la nivelul intestinului subțire este continuată sub influența tripsinei (enzimă activă numai în mediu bazic) și apoi a peptidazelor*, obținîndu-se ca produși finali aminoacizi, folosiți în sintezele biochimice din organism.

Reprezentați schematic aceste procese enzimatice și indicați importanța lor pentru organism.

SECVENȚA 76

MONOZAHARIDE. RELAȚIA PROPRIETĂȚI-STRUCTURĂ

P₁S O substanță A, cu masa moleculară 180, reduce soluția Tollens formînd o oglindă de argint, iar prin reacție cu apa de brom formează un acid carboxilic cu masa moleculară 196 care nu reacționează cu nici un reactiv specific legăturilor duble sau triple.

* Numărul enzimelor existente în organismul uman este apreciat la circa 28 000.

În stare solidă substanța A prezintă 32 de izomeri optici, iar în soluție apoasă numai 16. Să se determine formula structurală a substanței A, știind că aceasta se descompune la încălzire în carbon și apă.

R

M Informațiile incluse în textul problemei trebuie analizate cu o atenție deosebită. Aceasta deoarece nu toate informațiile date sînt utile în prima etapă a problemei, ci numai cîteva dintre acestea. Completați mai întîi tabelul 33.

Care dintre cele opt informații sînt utile, direct sau indirect, pentru stabilirea unor caracteristici structurale ale substanței A ?

I (1) Scrieți formula generală a substanței A. Se folosește informația 8 (v. tabelul 33).

R₁

Tabelul 33

Nr. crt.	Informații date în problemă	Concluzii care se pot stabili pe baza acestor informații
1	$M_A = 180$	
2	A reduce soluția Tollens formînd o oglindă de argint	
3	$A + Br_2 + HOH \rightarrow$ Acid carboxilic (B) + ...	
4	$M_B = 196$	
5	B nu reacționează cu reactivi specifici legăturilor duble sau triple	
6	A are în soluție 16 izomeri optici	
7	A solid prezintă 32 izomeri optici	
8	$A \xrightarrow{\text{încălzire}} xC + yHOH$	

(2) Calculați expresia algebrică a masei moleculare pe baza formulei generale scrise.

R₂

(3) Scrieți ecuația obținută prin compararea soluției R₂ cu informația 1.

R₃

(4) Ce relație există între numărul atomilor de hidrogen și numărul atomilor de oxigen din molecula substanței A ?

R₄

(5) Este reflectată această relație în soluția R₂ ?

R₅ { Da. Continuați cu întrebarea (8).
 { Nu. Continuați cu întrebarea (6).

(6) Exprimați relația scrisă la R₄ într-o formă matematică (folosind aceleași notații ca și la R₁).

R₆

(7) Cu ajutorul relației R_6 scrieți ecuația R_3 astfel încât aceasta să fie o ecuație cu două necunoscute (variabile).

R_7

(8) Fie x și y cele două variabile (v. și notația dată în informația 8). Calculați, pe baza ecuației R_7 , valoarea maximă a variabilei x .

R_8

(9) Stabiliți în mod analog valoarea maximă a variabilei y .

R_9

(10) Pe baza valorilor x_{max} și y_{max} (acestea sînt numere întregi pozitive, mai mari decît 1) stabiliți perechile de soluții (x_i , y_i) care verifică ecuația R_7 unde:

$1 < x_i \leq x_{max}$ (indicele i se referă la o anumită pereche de soluții
 $1 < y_i \leq y_{max}$ din mulțimea soluțiilor stabilite).

R_{10}

(11) Completați pe baza acestor rezultate tabelul 34.

Tabelul 34

Nr. crt.	x	y	$C_xH_{2y}O_y$	Observații
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				

(12) Care dintre formulele moleculare stabilite corespund setului de informații date în problemă?

R_{12}

(13) Prin urmare formula moleculară a substanței date este

(14) Pe baza informației 2 se poate stabili că substanța A conține una sau mai multe grupări funcționale

(15) La tratarea substanței A cu apă de brom, gruparea este oxidată la $-COOH$ (v. informația 3).

(16) Variația masei moleculare în acest proces este de $196 - 180 = 16$ amu. Aceasta înseamnă că în sistemul chimic A este prezentă :

- a) o singură grupare
- b) două grupări
- c) trei grupări

Subliniați răspunsul corect.

(17) Analizați informațiile 3, 4, 5. Stabiliți care dintre următoarele afirmații este corectă :

- a) sistemul A nu conține legături duble și triple carbon-carbon ;
- b) sistemul A conține legături duble și triple carbon-carbon.

(18) Folosind informația 6, determinați numărul de atomi de carbon asimetrici (atomi de carbon substituiți cu radicali diferiți între ei) ce caracterizează sistemele chimice A în soluție.

R_{18}

(19) Rezumați informațiile obținute pînă acum despre sistemul chimic A:

- formula moleculară
- grupări funcționale prezente
- prezența sau absența legăturilor multiple carbon-carbon.....
-
- numărul de atomi de carbon asimetrici caracteristici sistemelor A, aflate în soluție

(20) Scrieți toate structurile izomere ale sistemului A, corespunzătoare numărului de atomi de oxigen, carbon și hidrogen stabiliți, și verificați apoi care dintre aceste structuri corespund celorlalte informații date în problemă sau aflate prin raționamentele logice efectuate. Scrieți pentru început o catenă lineară cu toți atomii de carbon ai moleculei.

R_{20}

(21) Fixați pe aceasta grupările funcționale (sau gruparea funcțională) stabilită mai sus.

R_{21}

(22) Ce grupări funcționale se pot scrie cu atomii de oxigen și hidrogen ?

R_{22}

(23) Scrieți cît mai multe seturi de asemenea grupări funcționale (identice sau diferite) care să includă toți atomii rămași disponibili în formula moleculară a sistemului A.

R_{23}

(24) Alegeți, dintre aceste seturi de grupări funcționale, pe acelea care corespund numărului de valențe libere rămase pe scheletul de atomi scris mai sus (R_{21}), și numărul total de atomi de oxigen și hidrogen din sistem.

R_{24}

(25) Scrieți formula structurală a sistemului chimic A.

R_{25}

(26) Verificați dacă această formulă corespunde tuturor informațiilor date sau obținute despre substanța A (cu excepția informației 8).

R_{26} Da. Continuați cu instrucțiunea (27).

Nu. Grupările funcționale prezente în sistem sint :

- o grupare — CHO ;
- 6 grupări —OH și în rest atomi —H.

Reluați problema începând cu instrucțiunea (22).
Stabiliți unde ați dat un răspuns greșit și din ce cauză.

(27) Serieți și alte structuri izomere ale substanței A.

R_{27}

(28) Ce număr de atomi de carbon asimetrici conțin acestea ?

R_{28}

(29) Este identic acest număr cu cel indicat pentru sistemul A în soluție ?

R_{29}

(30) Pentru a explica faptul că în stare solidă substanța A este alcătuită din sisteme cu un atom de carbon asimetric în plus este necesar să stabiliți :

a) care dintre atomii de carbon ai sistemului determinat (atom care nu este asimetric) poate deveni asimetric ?

R_{30a}

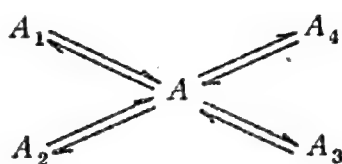
b) prin ce proces acest atom de carbon devine asimetric și care este structura substanței A în acest caz.

R_{30b}

(31) Discutați natura interacțiilor care pot avea loc la dizolvarea substanței A în apă.

R_{31}

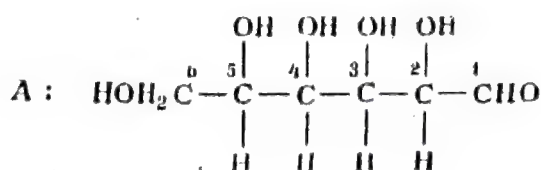
T₁ Știind că în soluția substanței A se stabilește un echilibru de forma :



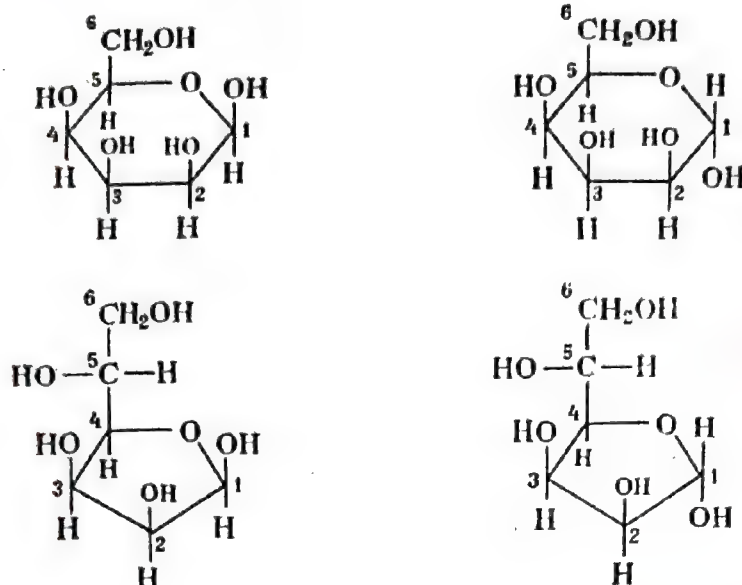
32 izomeri optici 16 izomeri optici 32 izomeri optici

să se stabilească structurile sistemelor A, A₁, A₂, A₃, A₄. Sînt izomere aceste sisteme ? Puteți da un exemplu de izomerie întîlnit în secvențele anterioare, similar cu acesta ?

R₁



R_{T1} Sistemele A_1, A_2, A_3, A_4 pot fi:



însă se pot scrie și alți izomeri optici din mulțimea celor 32 izomeri posibili pentru fiecare caz.

Autoverificare — secvența 76

P_1	S	M	I
timp : 50 min	10	9	6
$N = 6, 9$ sau 10	Continuați cu secvența 77.		
$N = 0$	Reluați lucrarea începând cu secvența 42.		

SECVENȚA 77

MONOZAHARIDE. RELAȚIA STRUCTURĂ-PROPRIETĂȚI

P_1S Știind că zaharidele se descompun la încălzire în carbon și apă, și că în moleculele acestora este prezentă o catenă lineară de atomi de carbon, să se scrie formulele (prin proiecții plane) pentru toate aldozele (mono-

zaharide care conțin o grupare alchidică), cu 2, 3, ..., 6 atomi de carbon în moleculă și cetozele (monozaharide care conțin o grupare cetonă) izomere cu acestea, acolo unde este posibil. Indicați pentru fiecare sistem numărul izomerilor optici posibili.

Pe baza structurii moleculelor stabiliți principalele proprietăți fizice și chimice ale acestor substanțe și formulați o definiție completă a monozaharidelor.

M Cunoștințe :

— grupele funcționale prezente în aldoze (x grupări $-\text{OH}$ și o singură grupare $-\text{CHO}$);

— comportarea aldozelor la încălzire (se descompun în carbon și H_2O , deci pot avea o formulă moleculară de tipul $\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{O}_x$);

— numărul de atomi de carbon prezenți în moleculele acestora pentru fiecare caz,

să se determine formulele moleculare și apoi formulele structurale posibile ale aldozelor.

Care este numărul cetozelor izomere cu o aldoză dată, pentru fiecare caz? Care sînt formulele lor structurale?

- I** Pentru determinarea proprietăților chimice ale aldozelor și cetozelor, revedeți, în cazul în care considerați necesară aceasta, proprietățile fizice și chimice ale derivaților hidroxilici și ale derivaților carbonilici. Scrieți, pe baza acestora, reacțiile de adiție, de esterificare și eterificare, precum și reacțiile de oxidare ale monozaharidelor. Stabiliți și explicați principalele proprietăți fizice ale acestor sisteme.

T₁ Cum explicați descompunerea zaharidelor la încălzire?

T₂ Explicați natura și importanța următoarelor relații:

proprietăți → structură

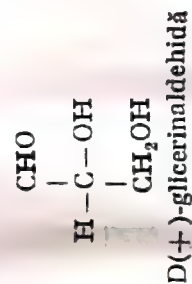
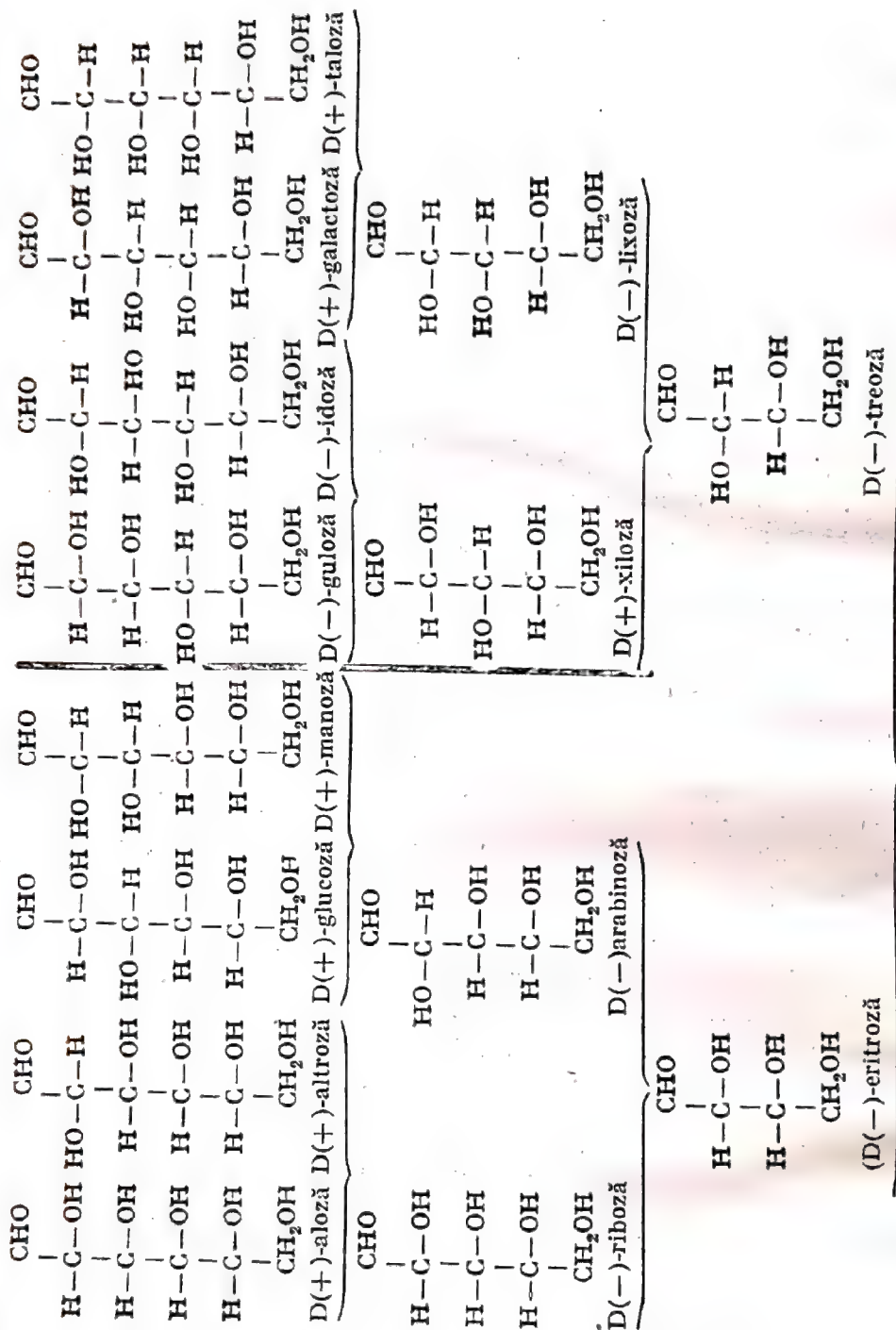
structură → proprietăți

în evoluția chimiei ca știință, în evoluția cunoașterii chimice.

Autoverificare—secvența 77

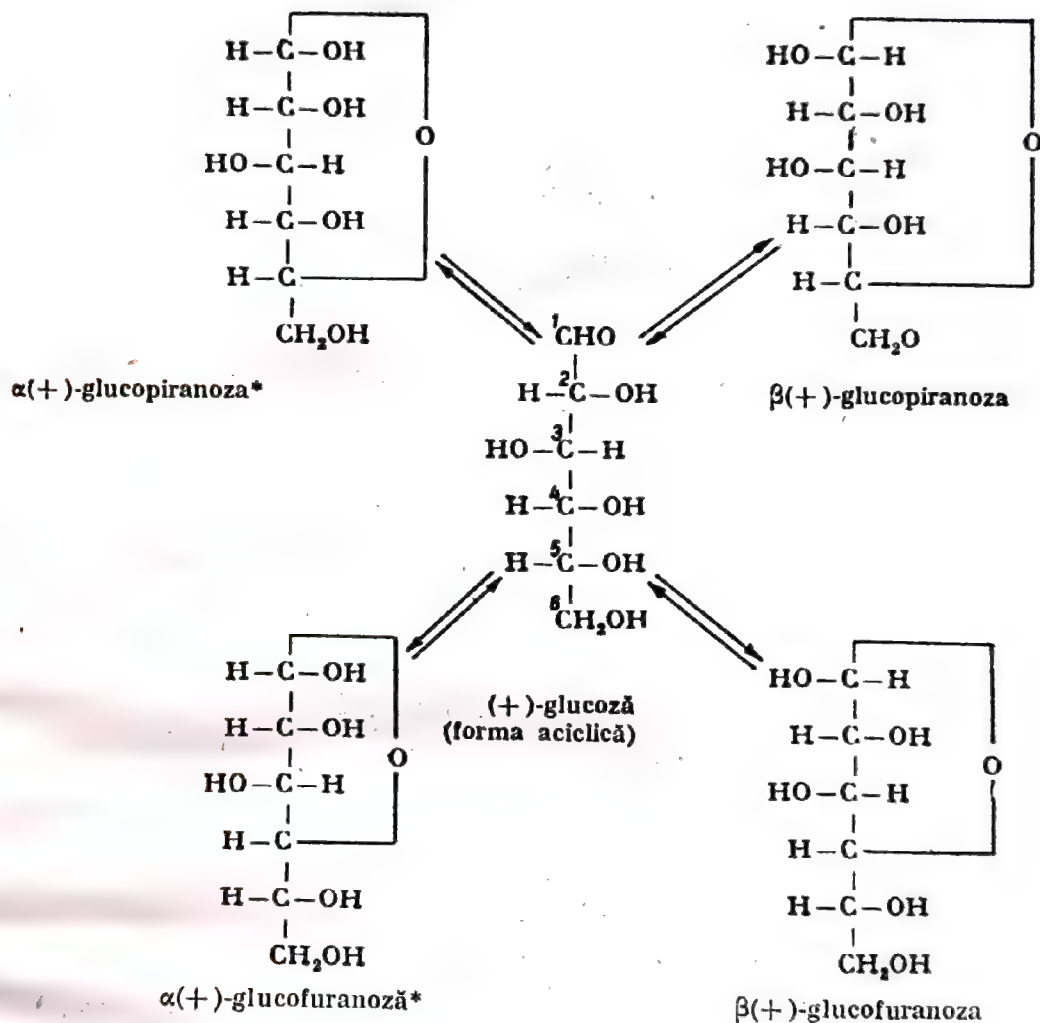
P₁	S	M	I
timp : 50 min	10	8	6
N = 10 N = 8	Continuați cu secvența 78.		
N = 6	Analizați metoda utilizată în rezolvarea acestei probleme; comparați concluziile obținute cu cele acumulate anterior; continuați apoi cu secvența 78.		
N = 0	Reluați secvența 76 și reveniți apoi la 77.		

R₁



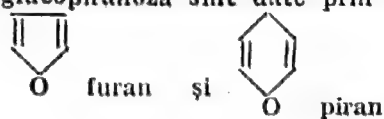
FORMULE CHIMICE UTILIZATE PENTRU REPREZENTAREA MONOZAHARIDELOR

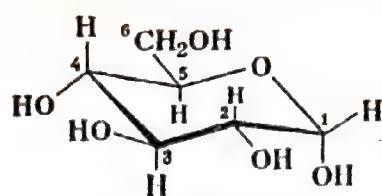
P₁S Relațiile spațiale dintre atomii sistemelor de glucoză, reprezentate prin formulele plane indicate mai jos :



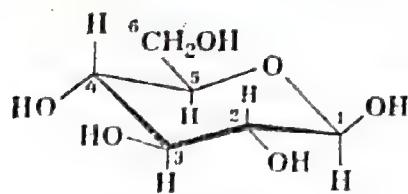
pot fi reprezentate pentru sistemele ciclice și în modul arătat pe pagina 291. Folosind corespondența dintre aceste formule, stabiliți un set de reguli care să vă permită scrierea formulei spațiale a oricărei zaharide, cunoscând formula sa plană.

* Denumirile de glucofuranoză și glucopiranoză sînt date prin asociere cu denumirile uzuale ale următoarelor sisteme :

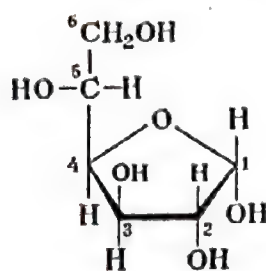




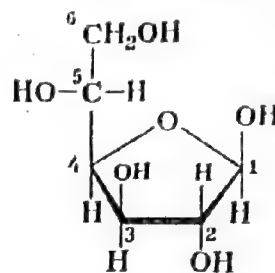
$\alpha(+)$ -glucopiranoză



$\beta(+)$ -glucopiranoză

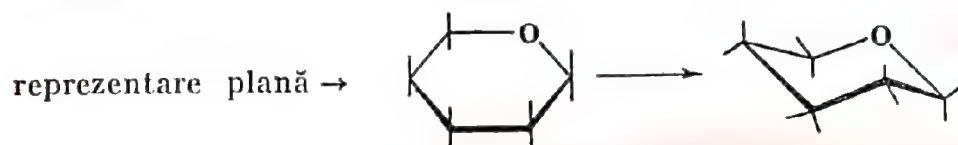


$\alpha(+)$ -glucofuranoză



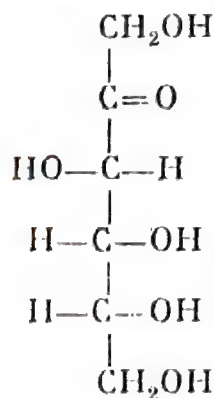
$\beta(+)$ -glucofuranoză

- M** Revedeți formulele conformaționale ale ciclohexanului (secvența 13). Fixați-vă o serie de elemente de simetrie arbitrare atât în formulele plane cât și în reprezentările spațiale. Ce poziții ocupă diversele grupări în raport cu aceste elemente de simetrie arbitrare alese? Care este succesiunea acestor grupări? Ce reguli se pot formula?
- I** Stabiliți în fiecare caz dat, pentru derivații piranozici, o reprezentare intermediară celor două tipuri de formule date:



Ce poziții ocupă grupările $-\text{OH}$ și $-\text{H}$ în raport cu planul acestui hexagon? Care dintre grupările $-\text{OH}$ și $-\text{H}$ vor fi situate deasupra hexagonului? Ce poziții au aceste grupări în reprezentarea inițială în raport cu un plan perpendicular pe planul hirtiei, care trece prin cei șase atomi de carbon? Examinați în mod similar și derivații furanozici. Notați-vă toate regulile necesare. Aranjați aceste reguli într-o ordine logică și căutați să le aduceți la o formă cât mai concisă.

T₁ Serieți structurile plane ale celor patru sisteme ciclice izomere cu $(-)$ -fructoza, cunoscând structura aciclică a acestei monozaharide:



Folosind regulile stabilite în problema anterioară, reprezentați structurile spațiale ale celor patru izomeri și precizați natura relațiilor de izomerie dintre aceștia.

P ₁	S	M	I
timp: 50 min	10	8	6
N = 10 = 8	Continuați cu secvența 79.		
N = 6	Ce anume nu v-a permis stabilirea soluției numai pe baza informațiilor din nivelele S și M? Continuați numai după ce ați stabilit răspunsul la această întrebare.		
N = 0	Reluați problema; citiți cu atenție fiecare informație; nu treceți de la o informație la alta până când nu ați înțeles bine la ce se referă.		

SECVENȚA 79

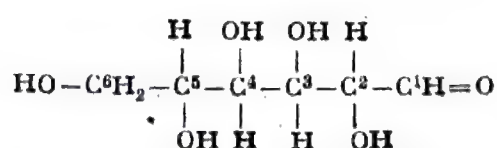
DIZAHARIDE. STRUCTURĂ. PROPRIETĂȚI

P₁S Prin eliminare de apă între două molecule de monozaharidă se obține o dizaharidă. Cunoscând pozițiile în care are loc eterificarea să se scrie structurile spațiale ale dizaharidelor indicate în tabelul 35.

Tabelul 35

Denumirea uzuală a dizaharidei	Monozaharidele componente	Pozițiile de eterificare
zaharoza (zahărul obișnuit)	$\alpha(+)$ — glucopiranoză $\beta(-)$ — fructofuranoză	1 1
maltoză (α,β) (dizaharida obținută prin hidroliza amidonului)	$\alpha(+)$ — glucopiranoză $(\alpha,\beta)(+)$ — glucopiranoză	1 4
celobioză (α,β) (dizaharidă obținută prin hidroliza celulozei)	$\beta(+)$ — glucopiranoză $(\alpha,\beta)(+)$ — glucopiranoză	1 6
lactoză (α,β) (dizaharida din lapte)	$\beta(+)$ — galactopiranoză*, $(\alpha,\beta)(+)$ — glucopiranoză	1 4

* Forma aciclică a (+)-galactozei este definită de următoarea structură:



- Stabiliți pe baza acestor structuri proprietățile dizaharidelor. Care dintre aceste sisteme chimice prezintă proprietăți reducătoare?
- M** Ce element structural determină proprietățile reducătoare ale monozaharidelor? În care dintre sistemele dizaharidelor prezentate se păstrează acest element structural?
- I** Caracterul reducător al monozaharidelor era determinat de gruparea

aldehidică liberă a acestor sisteme:

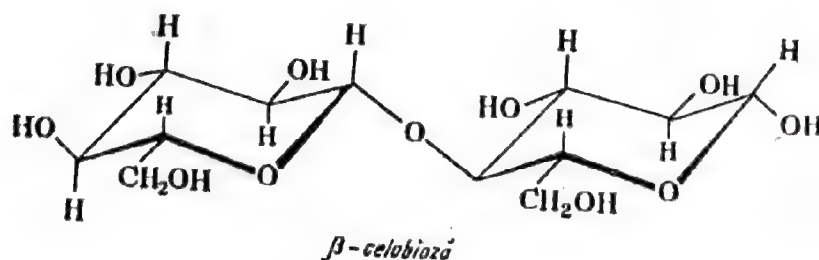
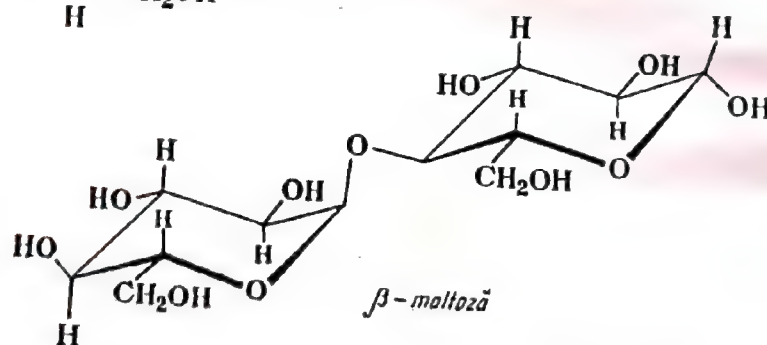
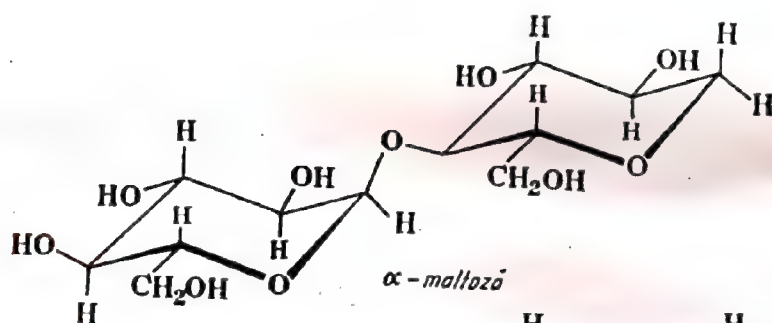
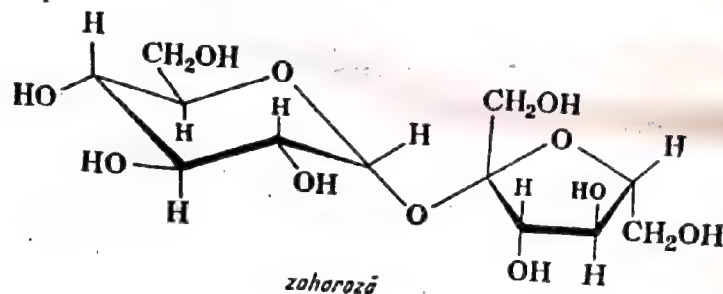
$$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ -\text{C}- \end{array}$$

În soluții apoase, datorită echilibrului între forma aciclică, singura care poate interacționa ca reducător, și formele ciclice, există posibilitatea unor reacții redox, determinate de gruparea aldehidică.

În care dintre dizaharidele prezentate se poate stabili un echilibru tautomer de această natură, astfel încât să existe în soluție, chiar într-o concentrație mică, o specie cu unul din cicluri deschise (piranozic sau furanozic), deci cu o grupare aldehidică capabilă să interacționeze cu un oxidant?

Scrieți ecuațiile proceselor chimice care au loc.

R₁



P ₁	S	M	I
timp : 50 min	10	8	6
N = 10 N = 8	Continuați cu secvența 80.		
N = 6	Reluați secvența 78.		
N = 0	Reluați secvențele 76, 77, 78.		

SECVENȚA 80

POLIZAHARIDE. STRUCTURĂ. PROPRIETĂȚI

Informații

Polizaharidele sînt macrosisteme chimice ce pot fi considerate teoretic ca rezultînd dintr-un proces de policondensare a monozaharidelor, prin eliminare de apă între moleculele acestora.

Celuloza (material de construcție al celulelor vegetale):

— prin hidroliza celulozei în mediu de HCl suprasaturat se formează (+)-glucoză;

— prin hidroliza enzimatică a celulozei se obține celobioza;

— formula generală a celulozei este $H-(C_6H_{10}O_5)_n-OH$, unde n variază între 300—3400;

— prin tratarea celulozei cu anhidridă acetică și hidroliza în condiții puțin energice a produsului rezultat se obține 2,3,6-triacetil-glucoză și cantități mici dintr-un derivat tetraacetilat al glucozei;

— nu are un punct de topire; prin încălzire se transformă în carbon și apă; are o mare rezistență mecanică la rupere; este insolubilă în apă.

Amidonul (constituie rezervele de glucide ale plantelor; este depozitat în fructe, semințe și tubercule):

— amidonul este format dintr-un amestec de două polizaharide: amiloza și amilopectina;

— prin hidroliză cu acizi, amidonul trece cantitativ în (+)-glucoză;

— prin tratarea amilopectinei, separată din amidon, cu alcool metilic și prin hidroliza ulterioară a derivatului metilat, s-au obținut, pe lângă 2,3,6-trimetil-glucoză, 2,3,4,6-tetrametil-glucoză (într-o cantitate mai mare decît la hidroliza similară a derivatului metilat al celulozei) și 2,3-dimetil-glucoză;

— amiloza metilată complet conduce, prin hidroliză, la aceiași produși ca și cei rezultați prin hidroliza derivatului metilat al celulozei.

Glicogenul (constituie rezervele de glucide ale organismelor animale):

— se diferențiază de amilopectină prin faptul că este solubil în apă și are masa moleculară mai mare, iar în rest se comportă asemănător cu acesta.

P₁S Pe baza proprietăților indicate mai sus, descrieți cât mai complet structura chimică a celulozei, amidonului și glicogenului.

M Dintre proprietățile prezentate mai sus, alegeți pe cele care reflectă direct caracteristicile structurale ale polizaharidelor prezentate. Ce indicații pot furniza structurile derivaților acetilați sau metilați obținuți prin hidroliză?

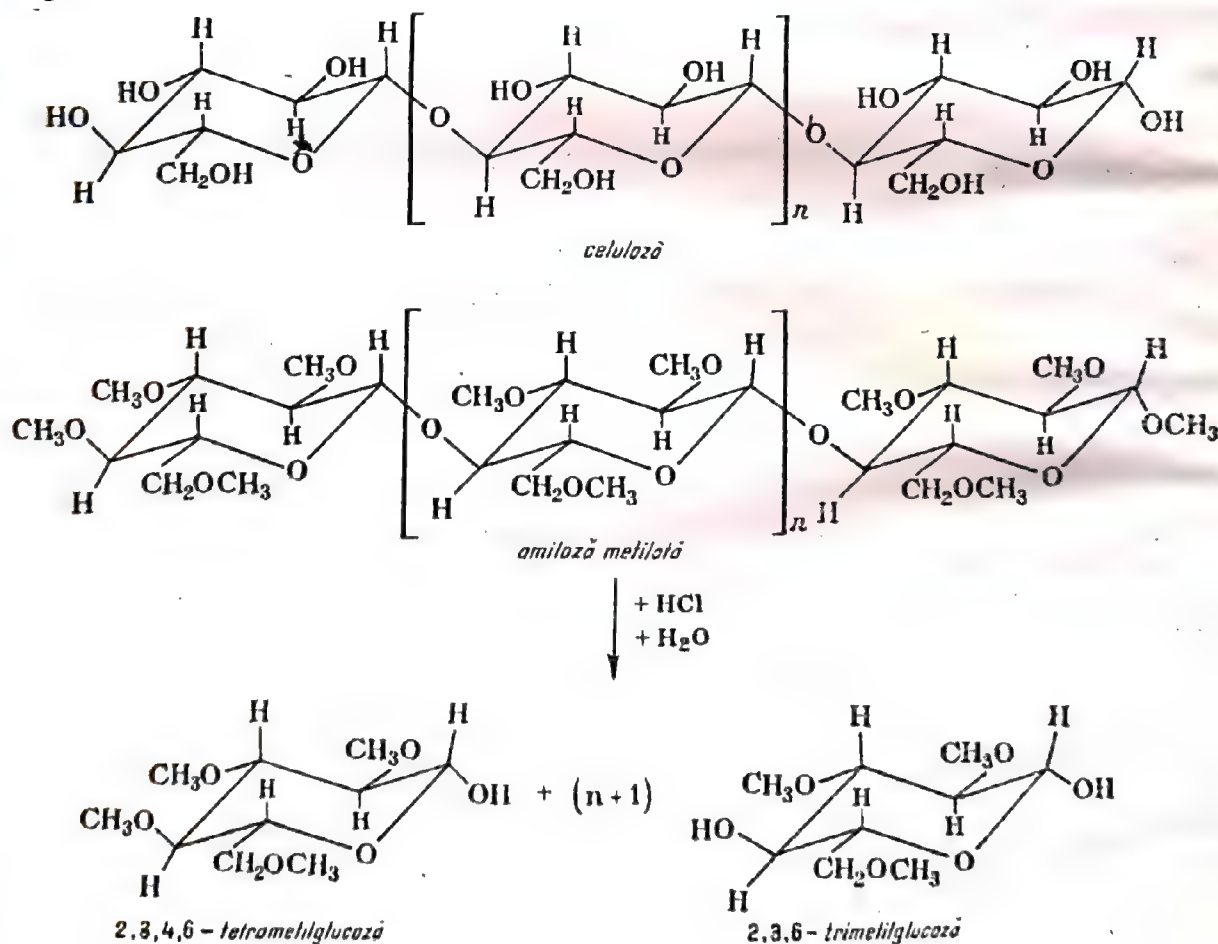
I Care este structura unităților care se repetă periodic în sistemele macromoleculare prezentate? Ce proprietate chimică ne permite stabilirea acestor unități structurale?

Cum se pot determina pozițiile de eterificare ale ciclurilor glucopiranozice?

Cum explicați obținerea derivaților dimetilați prin hidroliza sistemelor total metilate ale amilopectinei și glicogenului?

T₁ Calculați cantitatea de CH_3OH necesară metilării complete a 18 g celuloză și rapoartele molare ale derivaților metilați obținuți la hidroliza produsului de metilare. Celuloza folosită are formula moleculară $\text{H}-(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n-\text{OH}$, cu $n = 1\,000$.

R₁



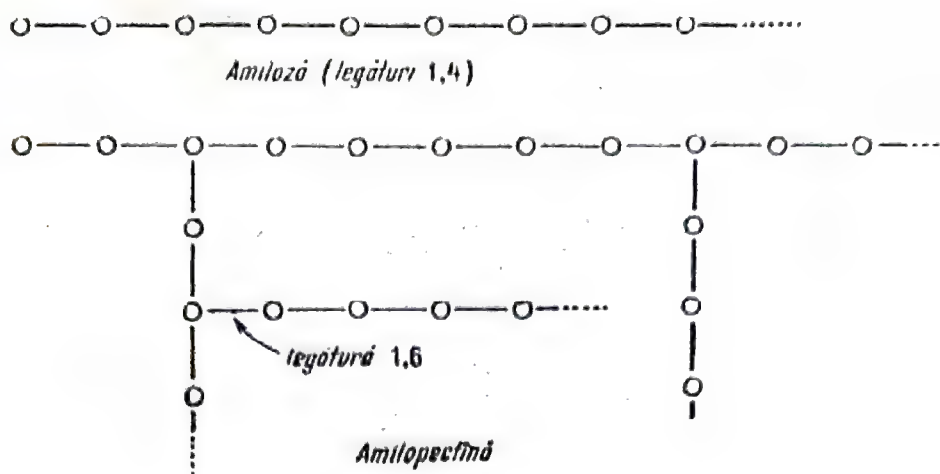


Fig. 83.

Autoverificare—secvența 80

P_1	S	M	I
timp : 50 min	10	7	5
N = 10 N = 7	Continuați cu secvența 81.		
N = 5	Reluați secvența 80.		
N = 0	Reluați secvențele începând cu „Monozaharide“.		

SECVENȚA 81

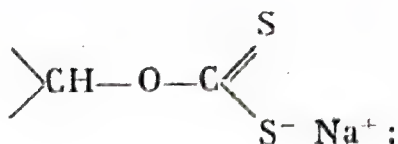
FIBRE ARTIFICIALE

Informații

Consumul intens de fibre naturale de celuloză (bumbac, in, cânepă etc.) a determinat studiul posibilităților de folosire a celulozei din lemn în acest scop. Principala cale de obținere a mătăsii artificiale este procedeul viscozei, procedeu care constă în următoarele operații :

a) tratarea celulozei cu o soluție 18% NaOH (se consumă 1 mol NaOH pentru fiecare unitate structurală $C_6H_{10}O_5$) ;

b) reacția produsului rezultat în etapa a) cu CS_2 . Se obține în acest caz un compus galben, solubil în apă, de xantogenat de celuloză, caracterizat de prezența grupărilor



c) presarea soluției de viscoză, prin orificii foarte fine, într-o soluție de acid sulfuric diluat, care determină precipitarea celulozei și deci întărirea firului.

P₁S Scrieți ecuațiile chimice ale acestor transformări, indicind de fiecare dată tipul reacției care are loc.

- a) ; reacție de
 b) ; reacție de
 c) ; reacție de

Ce cantitate de soluție NaOH 18% este necesară pentru tratarea a 100 kg celuloză ?

R

Care este rolul acestor procese chimice ? Stabilind efectele proceselor indicate mai sus, veți determina principiul procedeului viscozei.

R

Ați întâlnit în secvențele parcurse pînă acum o reacție similară celei de formare a xantogenatului de celuloză ? Scrieți ecuația acesteia.

R

M Principiul care stă la baza procedeului viscozei, de obținere a mătăsii artificiale, este schimbarea naturii interacțiilor dintre macrosistemele celulozice. Dacă în fibrele de celuloză neprelucrată, interacțiile prin legături de hidrogen dintre macromolecule asigură o rezistență mecanică foarte mare a fibrei, împiedicînd alunecarea fibrelor unele în raport cu celelalte, după prelucrarea prin procedeul indicat, sau prin alte metode, cristalinitatea fibrelor de celuloză se reduce.

Pe figura 84 se observă reducerea cristalinității fibrei. Odată cu aceasta se modifică proprietățile ei fizice.

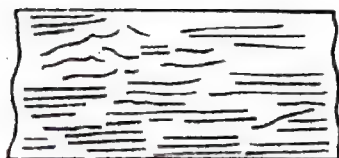
Ce rol au procesele chimice indicate în informațiile date în producerea acestor schimbări structurale ale fibrelor de celuloză ? Structura macromoleculelor de celuloză nu se modifică în urma acestor transformări ; în unele cazuri este posibilă doar o fragmentare a macromoleculelor, deci o micșorare a valorii lui n .

R

O reacție similară celei de formare a xantogenatului de celuloză este dată în secvența 31. O puteți identifica ?



a



b

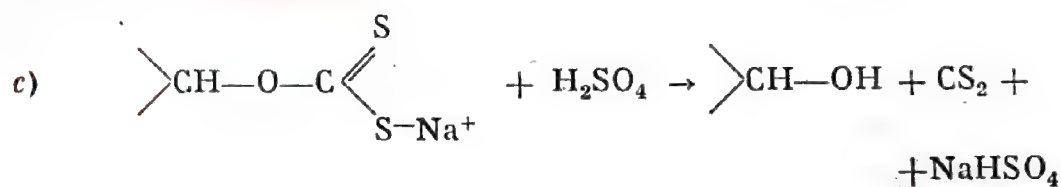
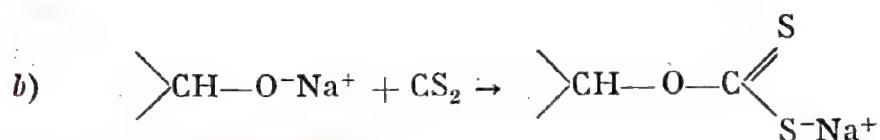
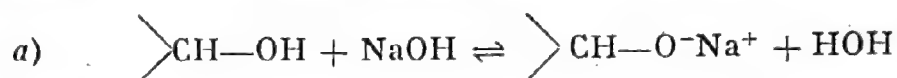
Fig. 84. Reprezentarea schematică a unei porțiuni din fibra de celuloză :

a — înainte de prelucrare ; b — după prelucrare.

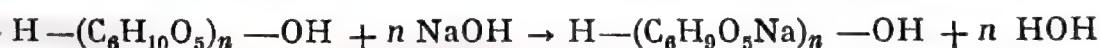
I Pentru scrierea ecuațiilor chimice care descriu transformările celulozei, puteți indica numai o singură grupare >CH—OH , înțelegând că aceasta reflectă natura transformărilor întregului sistem macromolecular.

T₁ Prin esterificarea celulozei cu anhidridă acetică se obține un nou produs macromolecular, utilizat la fabricarea fibrelor artificiale necesare în industria textilă (mătasea acetat=triacetat de celuloză) și la fabricarea de filme cu o inflamabilitate mult mai mică decât cele obținute din esteri ai celulozei cu HNO_3 . Reprezentați acest proces printr-o ecuație chimică. Ce alt reactiv se poate utiliza în locul anhidridei acetice pentru obținerea mătăsii acetat?

R₁ Ecuațiile chimice care descriu procesele indicate sînt următoarele:



Pentru calculul cantității de soluție NaOH 18% necesară în vederea tratării a 100 kg celuloză se poate folosi următoarea ecuație generală:



Pentru valori mari ale lui n , masa celor doi radicali —H și —OH de la capetele sistemelor macromoleculare poate fi neglijată; problema reducîndu-se astfel la un calcul elementar.

Autoverificare—secvența 81

P ₁	S	M	I
timp : 50 min	10	8	5
N = 10 N = 8	Continuați cu secvența 82.		
N = 5	Reveniți asupra problemei date în secvența 81.		
N = 0	Reluați lucrarea, începînd cu secvența 29.		

FOTOSINTEZA

P₁S În procesul fotosintezei (principalul proces din natură care transformă substanțele anorganice în substanțe organice) se folosesc ca materii prime CO₂ din atmosferă, apa extrasă prin rădăcinile plantei și energia solară (radiații electromagnetice). Produsele de reacție sînt zaharide și O₂.

Scrieți o reacție chimică generală a procesului de fotosinteză. Ce volum de oxigen va rezulta pentru fiecare mol de CO₂ consumat? Ce metode și ce principii propuneți pentru a fi folosite într-un studiu al procesului de fotosinteză? Cum s-ar putea determina dacă oxigenul care se obține ca subprodus în acest proces provine din CO₂ sau din apă?

M Procesul de fotosinteză este un proces endoterm sau exoterm? Cum poate fi inclusă energia în ecuația ce reprezintă acest proces? Pentru a determina dacă oxigenul format provine din apă sau din CO₂, trebuie să se stabilească o metodă care să introducă o diferențiere între speciile atomice de oxigen incluse în cele două sisteme. În ce mod se poate realiza aceasta?

I Completați următorul proces chimic:

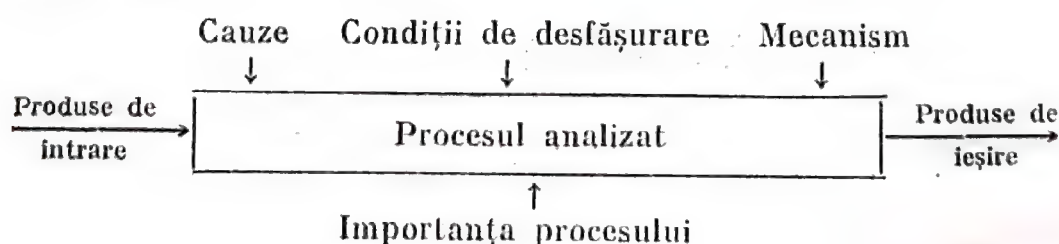


Pentru a determina dacă sursa de O₂ o constituie moleculele de apă, sau cele de CO₂, s-a lucrat experimental cu H₂¹⁸O. Care sînt rezultatele teoretic posibile în acest caz? La ce concluzii ar putea conduce fiecare dintre acestea?

P₂S Știind că radiațiile electromagnetice sînt absorbite de clorofilă, care trece astfel într-o stare excitată, avînd posibilitatea de a folosi surplusul de energie la descompunerea enzimatică a apei, realizați o schemă simplă, sugestivă a procesului de fotosinteză. Utilizați pentru aceasta și datele cuprinse în problema anterioară.

M Care dintre informațiile incluse în P₁ și P₂ trebuie să fie reținute? În ce mod se pot organiza acestea într-o reprezentare schematică? Care este rolul unor asemenea scheme? Corespunde reprezentarea stabilită de dvs. acestui scop?

I Pentru reprezentarea schematică a unui proces se poate utiliza o schemă bloc de tipul:

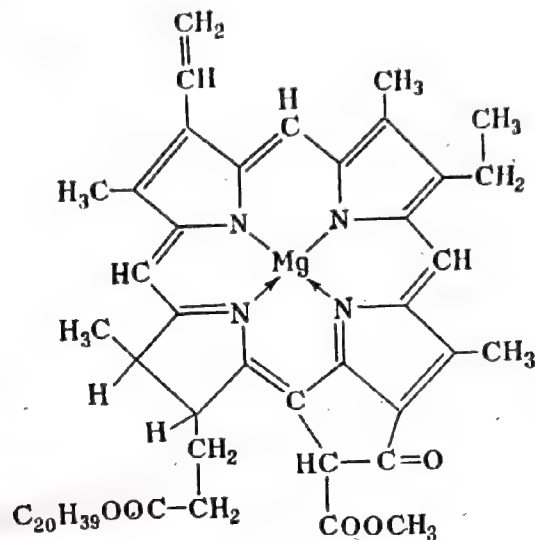


Cum puteți folosi acest model în problema dată?

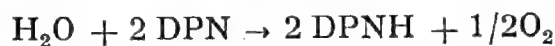
T₁ Deși clorofila este un sistem chimic indispensabil fotosintezei, încercările de a efectua fotosinteză cu clorofilă pură au eșuat. Ce explicație propuneți? Discutați pe baza formulei clorofilei, dată mai jos, natura tipurilor de izomeri spațiali care pot caracteriza acest sistem?

T₂ În lucrare au fost incluse două probleme teoretice de mare importanță care au fost rezolvate prin folosirea izotopilor ¹⁸O.

Indicați cel puțin cinci alte probleme din chimie care ar putea fi rezolvate prin aceeași metodă.



R₁ Lucrându-se cu H₂¹⁸O s-a demonstrat că oxigenul provine prin descompunerea apei în prezența unei enzime acceptoare de protoni, codehidraza I (DPN):

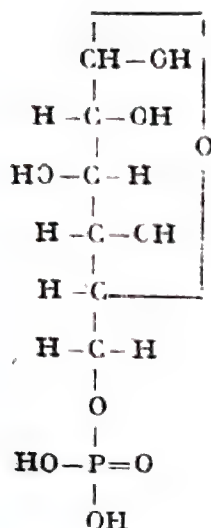


Autoverificare—secvența 82

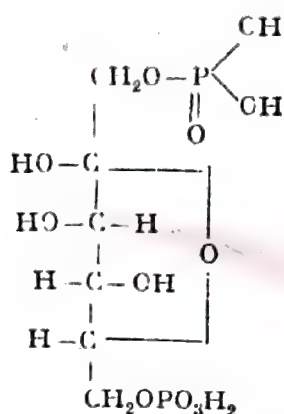
	P ₁	P ₂
timp	20 min	30 min
S	6	4
M	4	3
I	1	2
N =		
7 ≤ N ≤ 10	Mergeți mai departe.	
3 ≤ N < 7	Atunci când rezolvați diverse probleme concentrați-vă gândirea asupra acestora; stabiliți toate corelațiile necesare cu cunoștințele anterioare; fără a uita acest sfat continuați cu secvența 83.	
0 ≤ N < 3	Reluați secvența 82; stabiliți natura subproblemei pe care nu ați rezolvat-o; ce cauze au determinat aceasta?	

FERMENTAȚIA ALCOOLICĂ

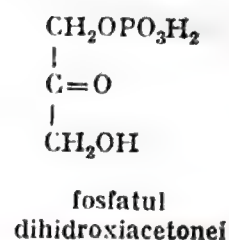
P₁S Fermentația alcoolică este un proces biochimic foarte complex, aplicat în practică încă din antichitate. Ea reprezintă o succesiune de reacții enzimatică care folosesc ca materie primă glucoza și conduc în final la C_2H_5-OH și CO_2 , ca principali produși de reacție. Prin diverse tehnici experimentale s-au izolat următorii intermediari ai proceselor enzimatică care au loc :



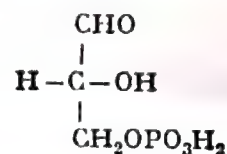
6-fosfat de glucopiranoză



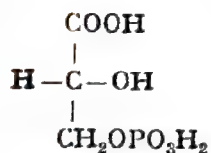
1.6-difosfat de fructofuranoză



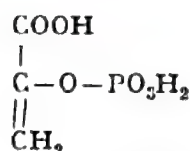
fosfatul dihidroxiacetonei



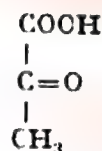
fosfatul glicerinaldehidei



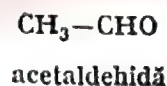
acid glicerofosforic



acid fosfo-enolpiruvic



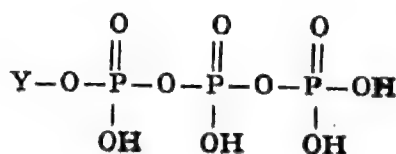
acid piruvic



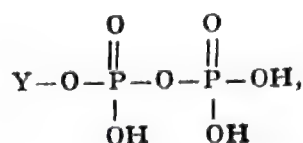
acetaldehidă

Sistemul chimic care controlează procesele redox de hidrogenare-dehidrogenare este difosfopiridin-nucleotida (codehidraza I), notată DPN, care trece, prin acceptarea unui proton, în hidrocodehidrază I (DPNH). Acest proces enzimatic este reversibil.

Cunoscînd, de asemenea, că purtătorul acidului fosforic în procesele enzimatică din organism este acidul adenosintrifosforic (ATP) cu structura simplificată :

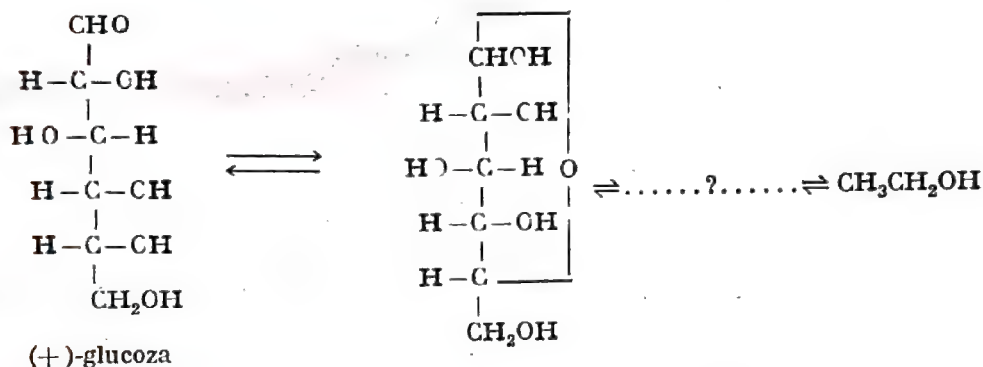


(unde Y este un subsistem chimic cu o structură complexă), care se transformă printr-un proces reversibil în acid adenosindifosforic (ADP) cu structura :



să se determine succesiunea principalelor procese ce caracterizează fermentația alcoolică.

- M** Scrieți o ecuație chimică globală a procesului de fermentație alcoolică. Pe baza căror considerente teoretice puteți determina succesiunea în care apar diversele sisteme chimice intermediare indicate în P₁S ? Care dintre transformări necesită intervenția sistemelor enzimatiche $\text{DPN} \rightleftharpoons \text{DPNH}$ sau $\text{ATP} \rightleftharpoons \text{ADP}$?
- I** Scrieți procesul chimic sub forma :



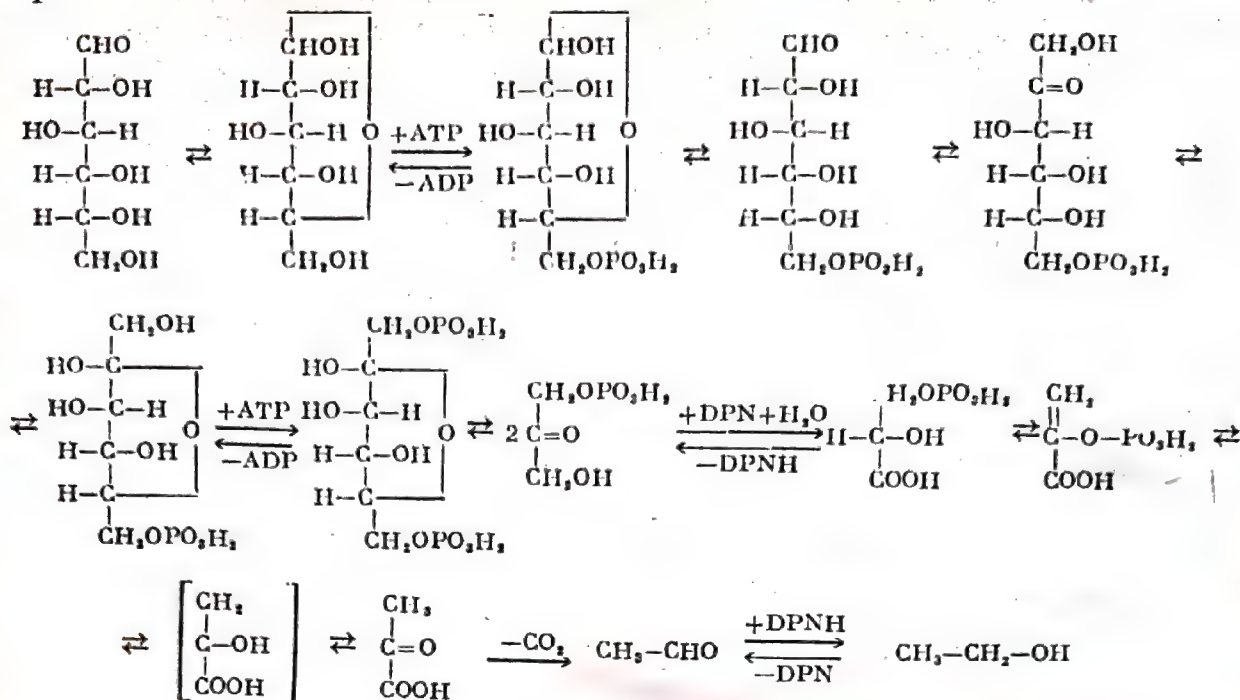
Folosind asemănările structurale, determinați în care din intermediarii dați se poate transforma (+)-glucopiranoza ? Care este intermediarul ce se poate transforma printr-un număr mai mic de procese în $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$? Stabiliți astfel și locul ocupat de ceilalți intermediari în secvența de procese enzimatic care au loc.

Să se determine, pentru fiecare transformare, acolo unde este posibil, pe baza informațiilor date în problemă, reactantul necesar și eventual subprodusul de reacție.

În care dintre etapele scrise se formează CO_2 ? Propuneți o metodă de valorificare a CO_2 rezultat ca subprodus în instalațiile industriale de preparare a alcoolului etilic.

-
- T₁** Cum credeți că a fost descoperită fermentația alcoolică ?
- T₂** Elaborați o lucrare de sinteză cu titlul : „Procese de fermentație“
- T₃** Credeți că adăugarea zahărului în timpul procesului de obținere a vinului din struguri este utilă ? Explicații.
-

R₁



Autoverificare—secvența 83

P ₁	S	M	I
timp : 50 min	10	8	6
N = 10 sau 8	Continuați cu secvența 84.		
N = 6	Reluați secvența 83.		
N = 0	Reluați lucrarea, începând cu secvența 76.		

SECVENȚA 84

METABOLISMUL ZAHARIDELOR ÎN ORGANISMELE SUPERIOARE

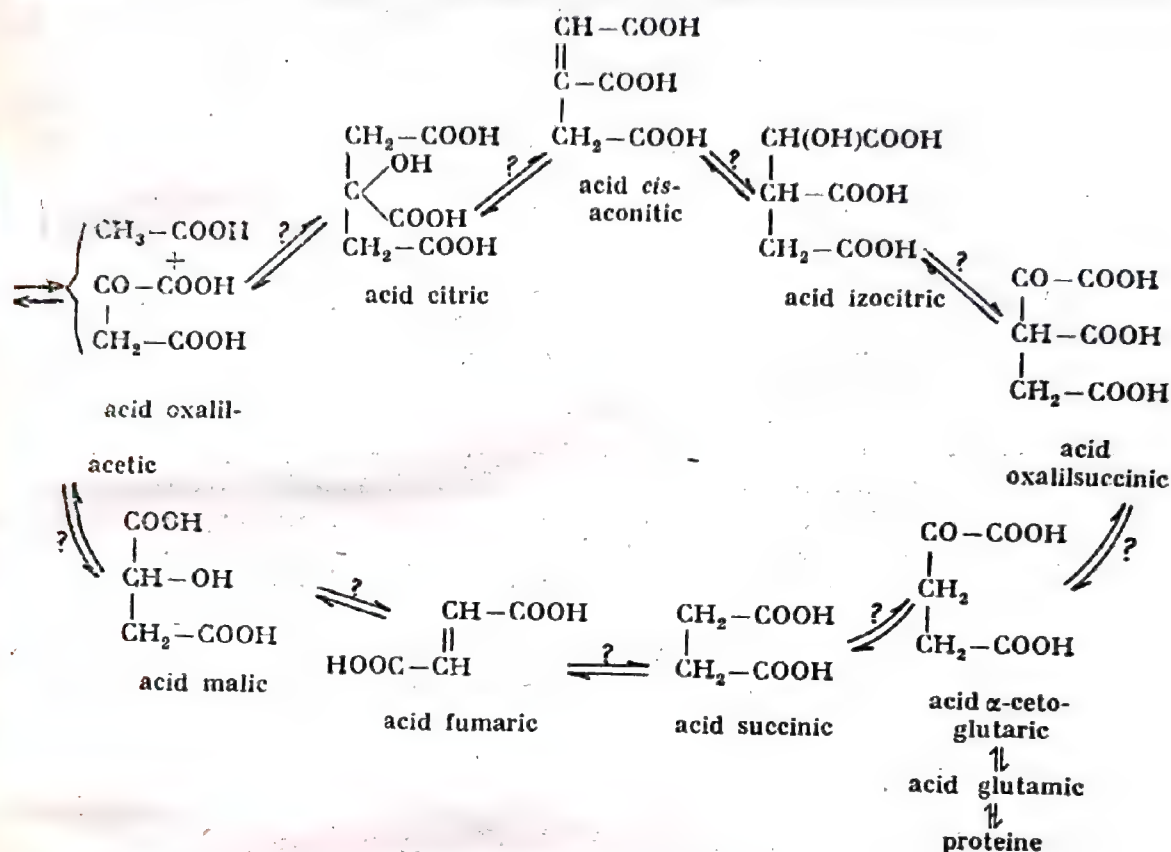
Informații

Zaharidele, care pătrund în corp odată cu hrana, suportă în organism o serie de transformări enzimatice, de o complexitate deosebită. În primul rând sub acțiunea enzimelor conținute în salivă (amilaza salivară sau ptialina) și a enzimelor din suc gastric, di- și polizaharidele sunt transformate în (+) — glucoză, care este astfel absorbită în sânge și transportată fie în ficat, unde este transformată în glicogen și depozitată, fie în celulele din țesuturi, unde de asemenea este transformată în glicogen.

Procesele biochimice din mușchi încep prin detașarea unui rest de glucoză de la o margine a macrosistemului de glicogen care suferă o serie de transformări identice celor de la fermentația alcoolică până în momentul în care se ajunge la acid piruvic : $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{COOH}$, care în prezența unor sisteme enzimatice poate servi la sinteza amino-acizilor și proteinelor.

În absența oxigenului, în prezență de DPNH, acidul piruvic este redus la acid lactic (proces anaerob).

În prezență de oxigen are loc o decarboxilare oxidativă la $\text{CH}_3\text{—COOH}$ și CO_2 . Acidul acetic este transformat fie în grăsimi, fie în acid citric, prin condensare cu acidul oxalil acetic ($\text{HOOC—CO—CH}_2\text{—COOH}$) format din acid piruvic. Acidul citric, astfel format, suferă în continuare o succesiune de transformări cunoscute sub numele de *ciclul acidului citric* sau *ciclul Krebs*, prezentat mai jos :



P₁S Formulați maximum 10 întrebări referitoare la informațiile de mai sus, astfel încât răspunsurile la acestea să includă cu necesitate toate informațiile date.

M Înainte de a rezolva problema stabiliți o strategie adecvată acestui scop. Metodele de a rezolva o problemă sau alta trebuie să vă preocupe chiar mai mult decât problemele în sine. În timp ce informațiile date într-o problemă se referă la un fapt sau la un grup restrins de fapte, metodele utilizate pentru rezolvare se pot transfera, adapta și în numeroase alte situații.

Un exemplu de problemă cu structură similară celei prezentate mai sus este următoarea : doriți să obțineți în cadrul unei discuții cu o anumită persoană un grup de informații ; problema pe care trebuie să o rezolvați este de a stabili :

— Ce întrebări veți formula astfel încât acestea să nu ofere posibilitatea mai multor răspunsuri, și totodată să determine, prin structura lor, obținerea unor informații complete ?

— Ce posibilități există de a reduce numărul întrebărilor astfel încât să le puteți introduce, pe cât posibil, neobservate în timpul discuției ?

- I O strategie posibilă, utilizabilă pentru rezolvarea problemelor de acest tip este următoarea :
- 1) izolați informațiile prezentate mai sus ;
 - 2) grupați aceste informații în clase distincte (fiecare clasă poate constitui un răspuns la o întrebare) ;
 - 3) stabiliți întrebările ce pot fi formulate pentru a obține ca răspuns informațiile conținute în clasă ;
 - 4) dacă nu ați rezolvat punctul 3), reveniți asupra grupării informațiilor. Desigur, puteți stabili și alte modalități de rezolvare a problemei.

T₁ Scrieți o ecuație de bilanț (o ecuație chimică generală) și discutați importanța proceselor implicate în acest ciclu.

T₂ Explicați rolul pe care îl are acidul oxalil-acetic în ciclul Krebs.

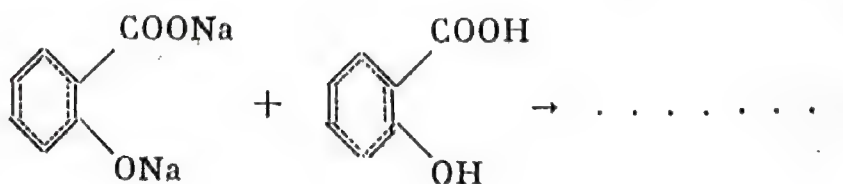
T₃ Stabiliți o schemă bloc a proceselor enzimatice care au loc în organismele superioare în vederea asimilării grăsimilor, proteinelor și zaharidelor. Care sînt produsele finale ale acestor procese și ce modalități de eliminare a acestora din organism cunoașteți ?

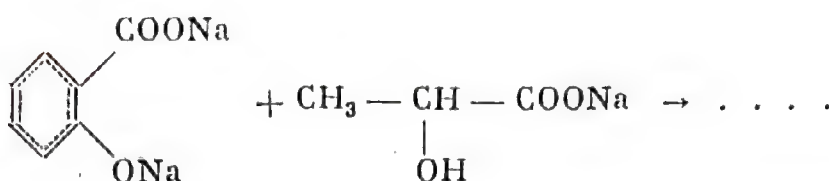
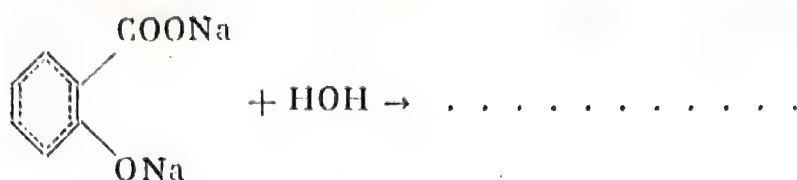
Autoverificare—secvența 84

Rezolvarea problemelor din această secvență presupune însușirea corectă a informațiilor incluse în secvențele anterioare. În cazul în care nu reușiți să rezolvați problemele date, reluați lucrarea începînd cu *Monozaharide*.

PROBLEME ANTISTEREOTIP 8

- P₁ Un sistem chimic conține 50% C. Poate fi acesta un polizaharid ?
- P₂ Care este formula structurală a unui aminoacid cu masa moleculară 104 ?
- P₃ Pe baza proprietăților cunoscute ale substanțelor organice, imaginați cinci experiențe distractive prin care să vă puteți distra prietenii.
- P₄ Cum se explică solubilitatea mare a glicocolului în acid acetic ?
- P₅ Cum vă explicați faptul că aminoacizii sînt substanțe solide ?
- P₆ Ce se întîmplă dacă o coloană cromatografică nu este verticală, ci oblică ?
- P₇ Acetatul de celuloză se dizolvă în apă. Încercînd evaporarea apei, se obține un gel din care nu se mai poate separa acetatul de celuloză curat. Cum se explică aceasta ?
- P₈ Ce substanțe se vor obține în urma reacțiilor :





- P₉** Cum vă explicați solubilitatea mare în apă a monozaharidelor ?
- P₁₀** Stabiliți, prin inducție completă, numărul maxim de polipeptide ce se pot obține din n aminoacizi diferiți.
- P₁₁** Propuneți o explicație pentru schimbarea configurației aminoacizilor în soluții de HCl.
- P₁₂** Cum vă explicați insolubilitatea în apă a polizaharidelor ?
- P₁₃** De ce peptidele nu coagulează sub influența căldurii ?
- P₁₄** Puteți defini noțiunea de proprietate a unei substanțe ? Cum diferențiați o proprietate fizică de o proprietate chimică ? Care din conceptele de mai jos pot explica proprietățile unei substanțe : *a)* structură ; *b)* principiul interacției ; *c)* principiul minimei energii ; *d)* legătură chimică etc. ?
- P₁₅** Demonstrați, pe baza unui exemplu chimic, că între cauză și efect există o legătură necesară. Reanalizați modul în care ați ajuns la rezultat. Ce etape ați parcurs ? Care dintre acestea nu erau necesare ? Puteți elabora o metodă generală de desfășurare a unui raționament ? Toate raționamentele sînt identice ca formă (pentru aceleași etape) ?
- P₁₆** Ce s-ar întîmpla dacă din hrana omului ar lipsi zaharidele ? Stabiliți răspunsul pe baza analizei proceselor enzimactice care au fost descrise în secvențele anterioare.

§ IX. VALORIFICAREA RESURSELOR NATURALE

SECVENȚA 85

FORMAREA BITUMENELOR NATURALE

P₁S Bitumenele naturale constituie amestecuri complexe, de compoziție variabilă, de hidrocarburi gazoase, lichide și solide. Dintre acestea fac parte: petrolul, gazele naturale (amestec de metan, etan, propan, butan și izobutan), asfaltul, șisturile bituminoase. Încercați să stabiliți, pe baza cunoștințelor acumulate în secvențele anterioare și a cunoștințelor din alte domenii, care ar putea fi originea bitumenelor naturale?

M Pentru a rezolva această problemă este necesar să faceți o serie întreagă de corelații cu diverse cunoștințe anterioare.

Poate fi vorba de o sinteză a acestor amestecuri complexe de hidrocarburi din CO_2 existent în atmosferă, sau din cărbunele existent în pământ? Care este atunci originea cărbunilor? Cine a furnizat cantitatea enormă de hidrogen necesară sintezei? Se poate vorbi de o descompunere a materiilor organice existente pe pământ? Care sînt acestea? Ce condiții au putut determina o descompunere, astfel încît să nu se producă o oxidare a hidrocarburilor (după cum știți în atmosferă este prezent oxigenul)?

I Stabiliți care dintre următoarele substanțe pot fi considerate ca sursă a bitumenelor prezente în litosferă:

- a) CO_2 din atmosferă și H_2O ;
- b) cărbunii de pământ și hidrogenul rezultat din descompunerea apei la temperaturi ridicate;
- c) carbonatul de calciu și apa;
- d) grăsimile animale și vegetale;
- e) substanțele de natură proteică din organisme moarte;
- f) lemnul pădurilor care au crescut în anumite ere geologice.

P₂S Stabiliți care dintre următoarele clase de substanțe organice se pot transforma, prin procese de descompunere anaerobă (în absența oxigenului din aer): a) în petrol (amestec complex de hidrocarburi și

b) în cărbuni:

- 1) acizi organici naturali;
- 2) grăsimi;
- 3) proteine;
- 4) polizaharide.

M Folosiți-vă pentru rezolvarea problemei P_2S de structura indicată a sistemelor chimice care intră în compoziția petrolului sau a cărbunilor și totodată de elementele structurale caracteristice claselor de substanțe organice indicate.

I Care dintre clasele de substanțe organice prezentate au elemente structurale apropiate de hidrocarburi? Determinați natura proceselor chimice care ar permite transformarea acestor sisteme de hidrocarburi. Cum se comportă polizaharidele la încălzire? Se pot transforma acestea în petrol sau în cărbuni? În ce situație s-ar realiza în natură o transformare anaerobă a acestor substanțe?

P_3S Procesul de bituminizare constă în esență în descompunerea materiei organice, în special a grăsimilor, în lipsa oxigenului, pe fundul apelor stătătoare, dulci, salmastre sau sărate. În prima fază a acestui proces, în lipsa oxigenului, are loc un proces biochimic, de bituminizare. Acesta este favorizat de mediul salin prin aceea că aceste soluții contribuie la saponificarea grăsimilor, ușurând precipitarea substanțelor organice și minerale în suspensie coloidală.

Sărurile anorganice, silicea coloidală, argilele, au rolul de catalizatori în aceste procese și totodată rețin produsele transformate, ferindu-le astfel de contactul cu oxigenul.

Primul stadiu de transformare al materiei organice este sapropelul — un mil negru, unșuros, cu miros greu, format din materia organică în putrefacție și mil mineral care este depus pe fundul apelor. Pentru realizarea unor condiții anaerobe de transformare, este necesar să lipsească o circulație activă a apelor.

În urma transformărilor îndelungate care au loc în acest depozit de produse organice, se formează un amestec complex de hidrocarburi saturate aciclice și ciclice, hidrocarburi aromatice și cantități mici din compuși care conțin O, S, N, P și alte elemente, sub forma unei suspensii coloidale într-o soluție de apă sărată.

Folosind aceste informații, realizați o schemă care să reflecte procesul complex de formare a bitumenelor naturale și principalele posibilități de utilizare ale acestora.

M Recitiți problemele cuprinse în această secvență, inclusiv P_3 . Rețineți toate informațiile indicate în acestea. Stabiliți-vă o modalitate de organizare unitară a acestor informații. Sistematizarea logică a cunoștințelor poate constitui o metodă de învățare?

I Indicați pe schema formulată, originea bitumenelor naturale, factorii care determină formarea acestora, compoziția lor, eventual posibilități de valorificare practică a diferitelor bitumene (petrol, gaze naturale etc.).

T_1 Analizați comparativ procedeul de transformare aerobă a materiilor organice vegetale și animale și procesul de transformare anaerobă al acestora. Care sînt produsele finale pentru fiecare caz?

	P_1	P_2	P_3
timp	15 min	10 min	25 min
S	3	2	5
M	2	1,5	4
I	1	0,8	3
N			
$7 \leq N \leq 10$	Continuați cu secvența 86.		
$4 \leq N < 7$	Reluați secvența 85.		
$0 \leq N < 4$	Revedeți principalele cunoștințe acumulate în secvențele anterioare ; reluați apoi secvența 85, cu deosebită atenție.		

SECVENȚA 86

**VALORIFICAREA SUPERIOARĂ A PETROLULUI
ȘI A GAZELOR NATURALE**

- P_1S** Cunoscând compoziția petrolului, indicată în problema P_3S din secvența anterioară, stabiliți posibilitățile de sinteză pentru clasele de substanțe organice studiate anterior. Realizați o schemă cât mai completă a chimizării petrolului, indicând pe aceasta operațiile prealabile de separare și purificare, pe care le considerați necesare.
Ce rol are analiza chimică în acest vast proces de chimizare ?
Care este importanța industrială a acestui proces ?
- M** Revedeți, pentru rezolvarea acestei probleme, toate secvențele parcurse anterior. Ce procedee, reacții, proprietăți indicate în aceste secvențe pot fi utilizate ? Care este succesiunea principalelor etape de chimizare a petrolului ?
- I** Pe baza secvențelor anterioare, răspundeți la următoarele întrebări :
- 1) Cum se pot separa diferitele componente ale petrolului ? Este posibilă o separare distinctă a fiecărei hidrocarburi în parte sau o fracționare pe grupe de hidrocarburi cu puncte de fierbere apropiate ? Cum se pot separa apoi componentele acestor fracțiuni ?

2) În ce mod se pot obține hidrocarburi cu un număr mic de atomi de carbon din hidrocarburile superioare? Sînt utile aceste transformări? De ce?

3) Arătați cum pot fi valorificate diferitele subproduse ale industriei petrochimice:

a) CH_4 ; CH_3-CH_3 ; $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$;

b) fracțiunea butan, izobutan, butenă;

c) hidrocarburile aromatice;

d) subprodusele rezultate în procesul de cracare al hidrocarburilor superioare.

T₁ Știind că zăcămintele de gaze naturale din țara noastră conțin peste 99% CH_4 , să se propună o schemă care să reflecte posibilitățile de valorificare superioară ale acestuia. Indicați pe această schemă procesele chimice prin care au loc diverse transformări și condițiile în care se pot desfășura.

R₁ Petrolul este supus unor operații industriale de distilare la presiune atmosferică, cracare, fracționarea componentelor, separarea hidrocarburilor aromatice, distilare la vid, cocsificarea reziduurilor rezultate în operațiile de distilare. Principalele produse obținute, urmînd aceste operații sînt: metan, etan, propan, butan, butene, hidrocarburi aromatice (benzen, toluen, o-xilen, m-xilen și p-xilen), benzine, cocs, păcură, petrol lampant, motorine.

Stabiliți ce substanțe chimice, de importanță industrială, se pot obține din aceste produse. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice care au loc.

Autoverificare—secvența 86

P₁	S	M	I
timp : 50 min	10	7	4
N = 10 N = 7	Continuați cu secvența 87.		
N = 4 N = 0	Reluați secvența referitoare la formarea bitumenelor naturale și compoziția acestora.		

SECVENȚA 87

INDUSTRIA CELULOZEI ȘI HÎRTIEI

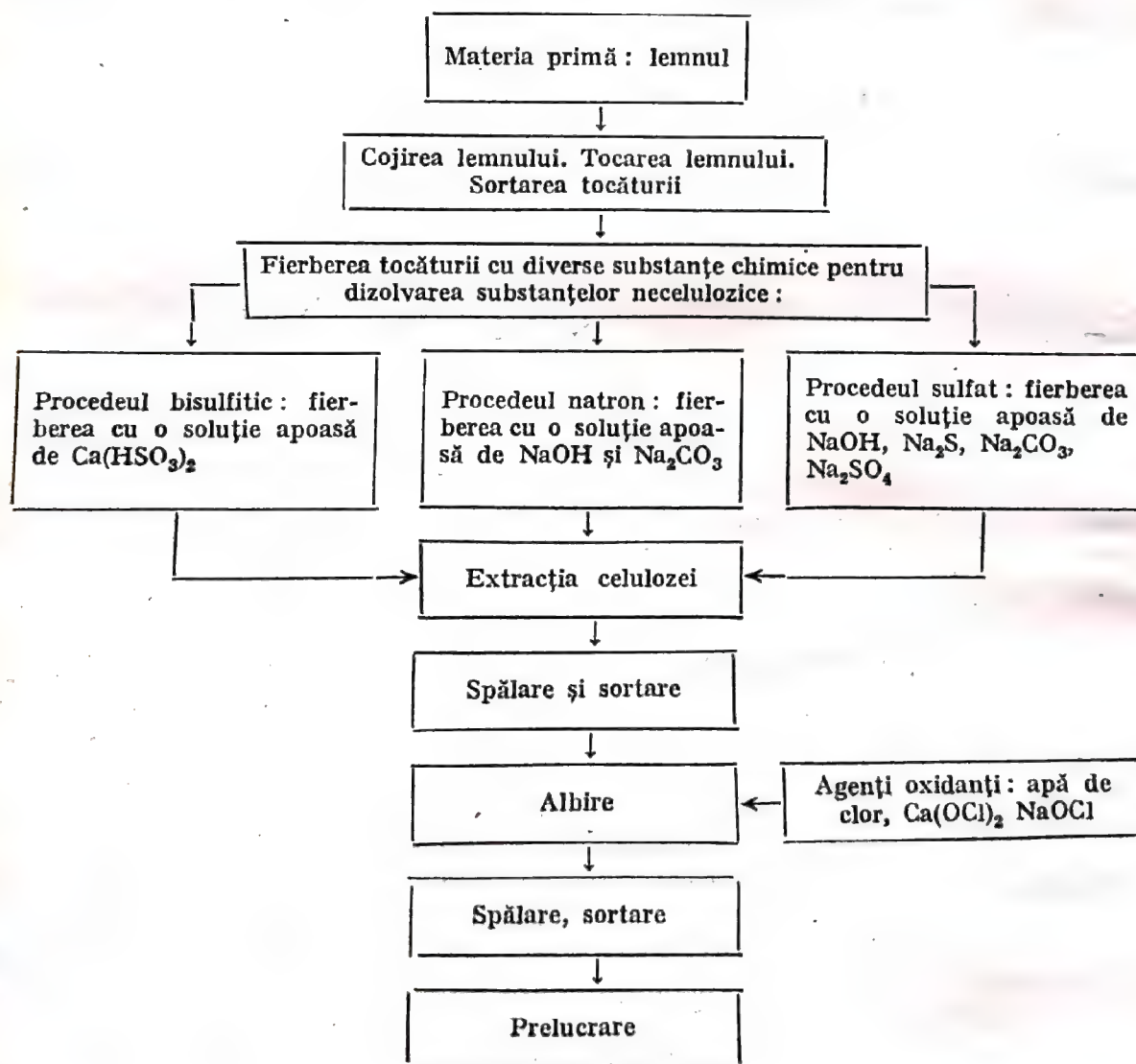
P₁S Cunoscînd că celuloza se întîlnește în diverse materiale vegetale, indicate în tabelul 36, să se determine principalele etape necesare pentru extragerea celulozei din lemn. Ce etape suplimentare considerați că sînt necesare pentru obținerea hîrtiei, știind că aceasta conține, pe lîngă celuloză, și alte substanțe chimice, care contribuie la mărirea rezistenței mecanice a hîrtiei, la colorarea ei și la reducerea prețului de cost : amidon, cazeină, clei de oase, colofoniu, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, caolin, BaSO_4 , CaCO_3 etc. ?

Materia primă	Conținutul în celuloză
Lemn de molid	49%
Lemn de fag	42,2%
Lemn de plop	42,8%
Paie de grâu	39,6%
Stuf	42,5%

M Folosiți următorul mod de fragmentare a problemei :

A. Materii prime $\rightarrow \dots \rightarrow$ **B.** Produs final. Se poate trece direct de la **A** la **B** ? Dacă răspunsul este negativ, stabiliți o singură etapă intermediară, **C**, pe care o considerați necesară. Reluați separat transformările $A \rightarrow C$ și $C \rightarrow B$ în același mod. Veți stabili astfel noi și noi etape intermediare pînă în momentul în care considerați că etapele indicate sînt suficiente. Vă puteți verifica prin compararea etapelor indicate de dvs. cu cele date în nivelul I.

I Analizați etapele indicate în schema de mai jos :



Pentru fiecare etapă răspundeți la următoarele întrebări :

- 1) De ce este necesară ?
- 2) Care sînt produsele de intrare ?
- 3) Care sînt produsele de ieșire ?
- 4) Ce procese fizice și chimice au loc în etapa respectivă ?
- 5) Ce condiții sînt necesare pentru realizarea acestora ?
- 6) Ce propuneri aveți pentru automatizarea procesului ?
- 7) Cum pot fi valorificate subprodusele rezultate în respectiva etapă (acolo unde este cazul) ?
- 8) Ce substanțe rezultate din proces pot fi reintroduse în circuit, eventual în urma unor transformări și procese intermediare ?

Autoverificare—secvența 87

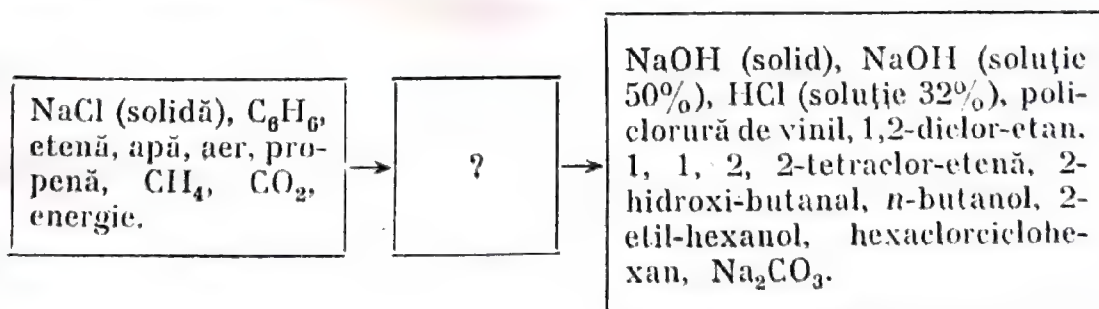
P_1	S	M	I
timp : 50 min	10	8	4
N = 10 N = 8	Continuați cu secvența 88.		
N = 4	Reluați secvența 87.		
N = 0	Analizați secvența dată cu atenție ; problemele incluse în aceasta sînt simple și cu siguranță le veți putea rezolva.		

SECVENȚA 88

PROBLEME APLICATIVE.

VALORIFICAREA RESURSELOR NATURALE

- P₁S** Situați-vă în cazul unui observator extern al unui combinat chimic, care nu cunoaște decît substanțele care intră în combinat și produsele de ieșire ; acestea sînt indicate pe schema de mai jos :



Stabiliți diferitele fluxuri tehnologice posibile în combinat și scrieți ecuațiile chimice care să reflecte transformările care au loc. Care este numărul minim de informații de care aveți nevoie pentru a stabili cu exactitate fluxul tehnologic din combinat ?

P₂S Cum concepeți organizarea unui combinat chimic care să producă acetilenă din gaz metan ? Indicați amplasarea clădirilor, a secțiilor ; explicați această amplasare, utilizarea produșilor secundari, personalul necesar și împărțirea lui pe secții.

Notați-vă pe o fișă toate cunoștințele care credeți că vă mai sînt necesare pentru a elabora un proiect complet.

P₃S Credeți că este justificată amplasarea unui combinat chimic într-o zonă mai puțin industrializată, chiar dacă este mai departe de resursele de materii prime. Care sînt motivele acestei amplasări ?

P₄S Realizați un tabel cu toate materiile prime existente la noi în țară, locul unde se găsește, posibilitățile de valorificare industrială (indicînd cît mai multe variante pentru fiecare caz).

Utilizați ca sursă de informații manualele de chimie și geografie sau alte lucrări.

Ce utilitate are un astfel de tabel ?

PROBLEME ANTISTEREOTIP 9

P₁ Enumerați trei condiții necesare formării zăcămintelor de petrol. Aceste condiții sînt suficiente ?

P₂ Ce rol credeți că au avut în perioadele de formare a petrolului următorii factori : a) bacteriile ; b) sedimentul mineral ; c) temperatura ; d) radioactivitatea rocilor ; e) presiunea ?

P₃ Cum explicați migrarea produșilor de transformare bacterială din sedimentul în care s-au format ?

P₄ Cum explicați prezența hidrocarburilor în rocile eruptive ?

P₅ Dați o explicație faptului că petrolul nu conține hidrocarburi nesaturate. În compoziția sa se întîlnesc alcani, cicloalcani și hidrocarburi aromatice.

P₆ Denumiți minimum cinci compuși care să permită sinteza ciclohexanului în maximum două operații chimice.

P₇ Ce deosebire există între procesele industriale și cele de laborator ?

P₈ Care sînt principalele caracteristici ale industriei chimice, caracteristici care să o deosebească de celelalte industrii ?

P₉ Ce avantaje prezintă utilizarea cauciucului sintetic față de utilizarea cauciucului natural ?

P₁₀ Incercați să stabiliți singuri schema de principiu a unui combinat chimic care să valorifice toate subprodusele petroliere.

P₁₁ Indicați cât mai multe domenii care pot beneficia de rezultatele chimiei.

P₁₂ Cunoscând compoziția petrolului, determinați intervalul de variație al conținutului procentual de carbon în acesta.

P₁₃ Realizați o reprezentare schematică a circuitului carbonului în natură. Cum poate interveni omul pentru a echilibra acest circuit? Care este rolul industriei chimice? Poate fi controlat acest echilibru?

P₁₄ Cum explicați prezența în petrol a următoarelor elemente:

azot $\leq 1,3\%$ (liber și combinat)

sulf $\leq 8\%$ (H_2S și alți compuși cu sulf)

oxigen—cantități mici

fosfor $\leq 0,01\%$

derivați ai clorofilei $\leq 0,001\%$

P₁₅ Ce demonstrează faptul că petrolul este frecvent asociat cu sedimente bogate în fosile?

§ X. SECVENȚĂ SPECIALĂ

SECVENȚA 89

STAREA NORMALĂ ȘI STAREA PATOLOGICĂ A ORGANISMULUI UMAN

P₁ Starea de sănătate a celui mai complex sistem biologic — omul — este rezultatul a numeroase interacții fizice, chimice și chimico-fizice între care există influențe reciproce biofizice, biochimice, biologice. Orice perturbare a stării normale de echilibru a acestor procese determină trecerea sistemului într-o stare nouă — starea patologică. Revenirea la starea normală se poate face fie spontan, prin mecanismele de autoreglare ale sistemului, atunci când perturbarea nu este prea mare, fie controlat, prin diverse modalități.

Stabiliți, pe baza cunoștințelor dvs. generale, ce factori pot determina perturbarea acestui sistem biologic, cum se poate preveni acțiunea acestor factori și ce modalități de intervenție cunoașteți atunci când perturbarea a avut loc.

P₂ În ce raport se află echilibrul sistemului biologic descris cu echilibrul general al naturii (privită în ansamblu ca sistem) și cu starea de echilibru a societății umane? Cum intervine poluarea în aceste relații?

P₃ Ce cunoștințe presupune utilizarea medicamentelor?

P₄ Ce metode de cercetare a acțiunii biologice a diverselor substanțe chimice puteți propune în condițiile în care sistemele enzimatice care reglează transformările din celulele organismului sînt foarte puțin cunoscute?

P₅ Ce condiții trebuie să îndeplinească un medicament?

P₆ Substanțele cu acțiune bactericidă produc moartea bacteriilor, cele cu acțiune bacteriostatică inhibă creșterea și multiplicarea lor. Care sînt deosebiri între cele două tipuri de acțiuni?

P₇ Ce metodă propuneți pentru a realiza medicamente care, administrate oral, să determine o absorbție înceată a substanței active (o absorbție prelungită)?

P₈ Cunoscînd valorile pH-ului în diverse porțiuni din tubul digestiv:

gură6,0—7,0
stomac0,9—1,6
intestin subțire8,3

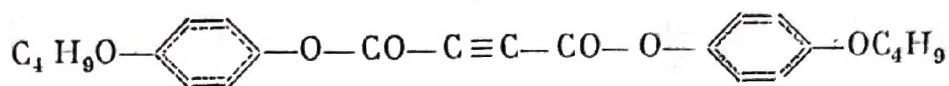
pe baza cărui (sau căror) principiu (i) veți realiza un comprimat farmaceutic care administrat oral, să permită o absorbție, la nivelul intestinului subțire a substanței active?

PROBLEME ANTISTEREOTIP 10

- P₁** Stabiliți care dintre derivații funcționali studiați va avea, pentru același număr de atomi de carbon în moleculă, un conținut procentual minim de hidrogen ?
- P₂** Cum explicați faptul că orice compus organic de tipul : (C, H, N), (C, H, N, S), (C, H, N, O) cu un singur atom de azot, are o masă moleculară impară ?
- P₃** Cum se va modifica numărul și natura sistemelor chimice distincte prezente în soluție, la tratarea unei soluții apoase de glicocol cu o soluție diluată de HCl ? Discuție.
- P₄** Care este conținutul maxim în carbon al unui polizaharid ?
- P₅** Dați exemple de reacții din chimia organică care să nu fie reacții acid-bază.
- P₆** Propuneți cinci metode prin care puteți interveni astfel încât să crească interesul colegilor dvs. pentru cercul de chimie din liceu.
- P₇** Dați exemple din capitoul *Hidrocarburi* care să releve faptul că acumulările cantitative duc la schimbări calitative.
- P₈** Analizați două dintre metodele de sinteză ale alcoolilor, pe baza următoarelor criterii :
- 1) accesibilitatea materiilor prime ;
 - 2) randamentul procesului ;
 - 3) utilitatea practică a produselor secundare de reacție ;
 - 4) posibilitățile de întreținere a instalațiilor industriale în care s-ar desfășura procesul, posibilități de automatizare a producției ;
 - 5) securitatea pe care o oferă procesul (absența unor posibilități de incendiu, intoxicare etc.) ;
 - 6) economicitatea procesului ; posibilitățile oferite de valorificare a materiilor prime ;
 - 7) toxicitatea produșilor rezultați ;
 - 8) cheltuielile de împiedicare a poluării ;
 - 9) reducerea volumului de muncă inutilă și a volumului de muncă fizică necesară pentru realizarea și controlul industrial al procesului.
- Așezați aceste criterii într-o ordine pe care o considerați prioritară și justificați această ordine ; acordați fiecăruia din criteriile date un număr de puncte pentru fiecare metodă în parte. Cum trebuie să procedați pentru a obține rezultate comparabile prin însumarea punctelor acordate în raport cu fiecare dintre metodele analizate ? Considerați că o asemenea analiză este utilă ? Justificați răspunsul. Ce posibilități de generalizare a acestei metode puteți sugera ?

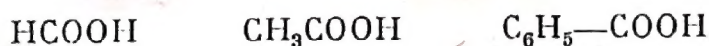
- P₉** Randamentul total al unei succesiuni de procese chimice poate fi dat de produsul randamentelor fiecărui proces în parte ?
- P₁₀** Pe baza proprietăților studiate ale sistemelor chimice organice, ce proprietăți comune pentru toate sistemele organice puteți stabili ? Sînt acestea proprietăți ale oricărui sistem chimic ? Reprezintă ele caracteristici definitorii ale sistemului chimic ? Revedeți pe această bază definiția chimiei și, dacă considerați că este necesar, formulați o definiție mai completă.
- P₁₁** Considerați că în învățarea chimiei este foarte importantă .
- acumularea unui volum cît mai mare de cunoștințe ;
 - înțelegerea tuturor fenomenelor și proceselor chimice ;
 - obișnuința de a elabora, pe baza unui număr mic de cunoștințe, bine fundamentate, noi legități, teorii, explicații.
- P₁₂** Care este deosebirea dintre proces și fenomen chimic ?
- P₁₃** Ce este o știință ? (Cum o puteți defini ?)
- P₁₄** Ce relații există între filozofie și celelalte științe ? Dar între matematică și celelalte științe ?
- P₁₅** Credeți că procesul de imaginație are importanță numai în artă sau și în știință ? Cum credeți că vă puteți dezvolta imaginația ?
- P₁₆** Ați găsit un nou medicament ; propuneți cinci mijloace de verificare, înainte de a intra în fabricație.
- P₁₇** Demonstrați că nu este posibilă stabilirea formulei moleculare a unui compus, dacă cunoașteți formula sa generală C_nH_{2n} și compoziția procentuală a substanței.
- P₁₈** Reacția de mai jos :
- $$CaC_2 + 2 H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$
- este o reacție redox sau o reacție acid-bază ?
- P₁₉** Patru substanțe organice sînt supuse la încălzire.
- se topește la un punct fix ;
 - sublimă fără topire ;
 - se descompune la încălzire ;
 - se topește într-un interval de temperatură de 10°.
- Ce caracteristici structurale puteți deduce despre fiecare din substanțele A, B, C și D ?
- P₂₀** Stabiliți toate metodele posibile de transformare ale alcoolilor în acizi carboxilici.

- P₂₁** Ce reacții de izomerizare puteți scrie, în care distanțele dintre toți atomii unei molecule să rămână neschimbate ?
- P₂₂** Ce credeți că se întâmplă cu un fascicul de lumină care trece printr-o cuvă cu o soluție apoasă 5% de acid benzoic ?
- P₂₃** Credeți că radiațiile electromagnetice pot determina trecerea unui sistem chimic în altul (pot produce o reacție chimică) ?
- P₂₄** Substanțele date mai jos se pot comporta drept cristale lichide pe anumite intervale de temperatură :



Propuneți câte o metodă de sinteză pentru fiecare din acestea, folosind ca materii prime următoarele substanțe : NaCl, aer, CH₄, C₆H₆, MgCl₂.

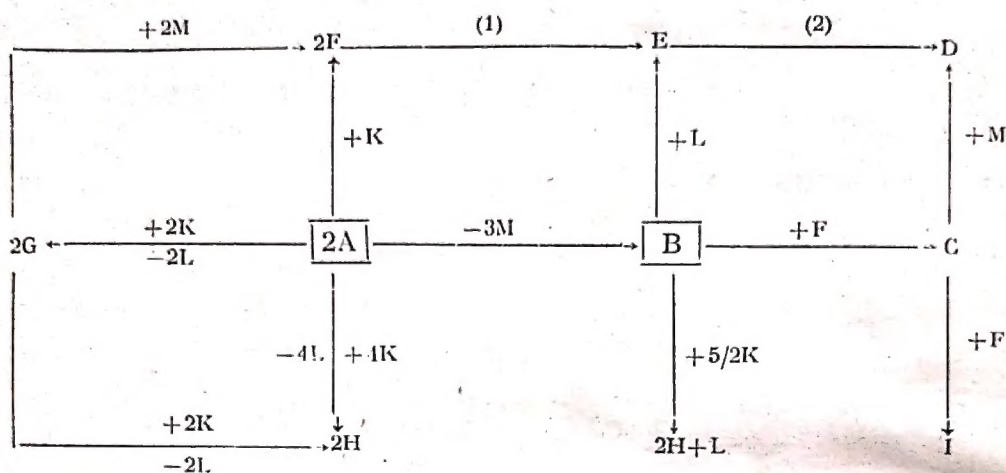
- P₂₅** Analizați problemele rezolvate anterior și, pe această bază, căutați să stabiliți un număr de reguli generale, aplicabile în orice problemă de chimie, care să vă ajute în rezolvarea ei, să permită evitarea erorilor logice, de calcul.
- P₂₆** Aranjați următorii acizi în ordinea creșterii acidității :



- P₂₇** O hidrocarbură A (25% H) trece prin piroliză în compusul B, care trimerizat formează produsul C ($\eta = 40\%$). Prin clorurarea totală a hidrocarburi A rezultă compusul D ($\eta = 50\%$) care împreună cu C, în prezență de AlCl₃, formează produsul E ($\eta = 80\%$). Soluția benzenică molară a substanței E, tratată cu exces de argint metallic fin divizat, în absența aerului, conduce la o soluție F de culoare galbenă. 25% din soluția F se evaporă complet, conducând la un compus G, cristalin, incolor, iar 33,33% din soluția rămasă se agită până la decolorare, în prezența aerului. Precipitatul format, H, filtrat, spălat și uscat cu atenție cântărește 1,295 g. Se cere : a) scrierea ecuațiilor proceselor indicate și denumirea substanțelor obținute ; b) mecanismul reacțiilor de obținere ale substanțelor D și E ; c) volumul de soluție benzenică obținut cu substanța E, dacă s-au folosit 940 g substanță A ; d) cantitatea de compus G rezultat ;

e) constanta echilibrului care se stabilește în soluția F; f) să se determine de câte ori trebuie repetată operația de agitare în prezența aerului a soluției F care a rămas nefolosită în procesele de mai sus, pentru a obține întreaga cantitate de precipitat H, cu o pierdere de cel mult 1 g. Se presupune că volumul soluției nu variază sensibil cu concentrația.

P₂₈ Fiind date transformările stoichiometrice de mai jos :



se cere . a) să se determine substanțele A, B, C, D, E, F, G, H, I, K, L, M, indicându-se raționamentul folosit ;

b) să se scrie reacțiile prin care au loc transformările (1) și (2) și să se arate în ce constă importanța practică a substanțelor E și F.

Indicație. Toate substanțele implicate în această reprezentare se pot determina în mod logic, fără a folosi nici un fel de atribuiri arbitrare.

Coli de tipar 20. Planșe 1.
B.T. 07-02.78. Format 16/70×100,
hârtie scris II A 70×100/52,5
Tiraj 22 000+80 leg 1/2. Apărut 1978

I. P. „Oltenia” Craiova
Str. M. Viteazul, nr. 4
Republica Socialistă România
Plan 6 187/292/1977

Lei 11,80

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ – BUCUREȘTI

